



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

AB INITIO VÝPOČTY STABILITY SLITIN NA BÁZI

Ni-Mn-Ga

AB INITIO CALCULATIONS OF THE PHASE STABILITY IN Ni-Mn-Ga ALLOYS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jakub Pongrácz

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Martin Zelený, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Jakub Pongrácz**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Martin Zelený, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Ab initio výpočty stability slitin na bázi Ni-Mn-Ga

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Magnetické slitiny na bázi Ni-Mn-Ga patří mezi tzv. slitiny s tvarovou pamětí, kterým je v poslední době věnována zvýšená pozornost pro jejich specifické vlastnosti a uplatnění v široké škále oborů. Jejich specifické vlastnosti jsou založeny na mikrostruktuře tvořené dvojčaty, které je dosaženo díky martenzitické transformaci mezi nízkoteplotní a vysokoteplotní fází. Stabilita jednotlivých martenzitických fází může být vhodně ovlivněna dopováním dalšími prvky. Jejich vliv může být studována pomocí tzv. výpočty z prvních principů či ab initio výpočtů. Podstatou těchto metod je, že vychází pouze ze základních postulátů kvantové mechaniky a nepotřebují žádná vstupní experimentální data. Získané výsledky pak mohou sloužit k nalezení vhodného složení pro praktické aplikace či jako vstupní data pro pokročilé termodynamické modelování.

Cíle bakalářské práce:

Cílem práce je studium martenzitické transformace v dopovaných slitinách Ni-Mn-Ga pomocí ab initio výpočtů. Konkrétně bude studována martenzitická transformace popsaná pomocí tetragonální transformační dráhy mezi austenitem a nemodulovaným martensitem při různých objemech elementární krystalové buňky. Dalším cílem práce bude výpočet elastických konstant austenitu a nemodulovaného martensitu. K těmto výpočtům bude použita metoda PAW implementovaná v programu VASP.

Seznam literatury:

Kittel, C. Úvod do fyziky pevných látek, Academia, Praha, 1985.

Martin, R. P. Electronic Structure: Basic theory and practical methods, Cambridge University Press, Cambridge, 2004.

Heczko, O., N. Scheerbaum and O. Gutfleisch. Nanoscale Magnetic Materials and Applications, edited by J. Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch, and D. Sellmyer (Springer Science & Business Media, 2009) pp. 339–439.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17

V Brně, dne

L. S.

.....
prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.

ředitel ústavu

.....
doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.

děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá teoretickým studiem magnetické slitiny s tvarovou pamětí na bázi Ni_2MnGa s pomocí *ab initio* výpočtů elektronové struktury provedených metodou projektovaných přidružených vln. Konkrétně je studován vliv dopování mědi a kobaltem na průběh totální energie podél tetragonální deformační dráhy mezi fází austenitu s kubickou $L2_1$ strukturou a fází nemodulovaného martenzitu. Na základě získaných výsledků je zhodnocen vliv dopování na teplotu martenzitické transformace a mřížkové parametry studovaných slitiny. Teplota martenzitické transformace bude růst pro slitinu dopovanou 3,125 at. % mědi místo galia, zatímco u slitiny dopované 3,125 at. % kobaltu místo niklu bude teplota transformace klesat. Budou-li pro dopování použity oba prvky současně, převáží vliv mědi a martenzitická transformační teplota bude mírně růst. Porovnáním výsledku s výsledky získanými pomocí aproximace koherentního potenciálu ukazuje, že lokální distorze mřížky kolem dopovaného atomu má na studované vlastnosti minimální vliv.

Klíčová slova

Ni_2MnGa , magnetická tvarová paměť, martenzitická transformace, Heuslerovy slitiny, *ab initio* výpočty.

ABSTRACT

This thesis deals with theoretical study of magnetic shape memory alloy based on Ni_2MnGa with help of *ab initio* calculations of electronic structure within the projector augmented wave method. In particular the effect of Co- and Cu-doping is studied on total-energy profile along the tetragonal deformation path between austenite phase with cubic $L2_1$ structure and phase of nonmodulated martensite. Obtained results are used for estimation of doping influence on martensitic transformation temperature. Transformation temperature increases in the alloy doped by 3.125 at. % of copper instead of gallium whereas transformation temperature decreases in the alloy doped by 3.125 at. % of cobalt instead of nickel. If both type of doping are used the transformation temperature increases slightly because the effect of copper is stronger. Comparison of results from this work with available results obtained with help of the coherent potential approximation shows that a local lattice distortion around doping atom has negligible effect on studied properties.

Key Words

Ni_2MnGa , magnetic shape memory, martensitic transformation, Heusler alloys, *ab initio* calculations.

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

PONGRÁCZ, J. *Ab initio* výpočty stability slitin na bázi Ni-Mn-Ga. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 49 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Zelený, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Ab initio výpočty stability slitin na bázi Ni-Mn-Ga vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

V Brně, dne:

Podpis bakaláře

Jakub Pongrácz

Poděkování:

Chtěl bych velmi poděkovat vedoucímu práce Ing. Martinu Zelenému, Ph.D., který se mnou měl medvědí trpělivost a vydržel mnohé konzultace, pomohl mi s korekturami a vedl tuto bakalářskou práci správným směrem. Dále bych chtěl poděkovat organizacím Metacentrum a IT4I za přístup k výpočetním zdrojům, bez kterých by tato práce nemohla vzniknout.

Obsah

1. Úvod a cíl práce.....	13
2. Fázové transformace v pevných látkách	14
3. Martenzitická transformace	15
4. Slitiny s tvarovou pamětí.....	17
5. Efekt tvarové paměti	18
5.1. Superelasticita a pseudoplasticita	20
6. Efekt magnetické tvarové paměti	21
7. Heuslerovy slitiny	22
7.1. Ni-Mn-Ga	23
7.2. Dopování Ni-Mn-Ga	26
8. Výpočty elektronové struktury	28
8.1. Předpověď martenzitické transformační teploty pomocí výpočtů	30
8.2. Ab initio přístupy pro modelování dopování	30
8.3. Parametry výpočtů.....	31
8.4. Použité počítačové clustery.....	32
9. Výsledky	32
10. Závěr	42
Seznam použitých zdrojů:	43
Seznam použitých zkratk a symbolů:	48

1. Úvod a cíl práce

Slitiny s tvarovou pamětí jsou nové progresivní materiály, které v dnešní době nachází značné uplatnění i v praktických aplikacích. Nové významné a zajímavé aplikace slibují tzv. magnetické slitiny s tvarovou pamětí, jejichž využití je ovšem zatím omezené. Z tohoto důvodu jsou předmětem současného výzkumů. Tyto materiály jsou schopny se samovolně makroskopicky vratně deformovat až o 12 %, jsou-li vloženy do magnetického pole. Jednou z nejvíce studovaných slitin je slitina Ni_2MnGa , jenž se řadí mezi Heuslerovy slitiny. Vlastnosti těchto slitin se dají ovlivnit dopováním jedním případně více prvky a mohou tím zásadně změnit své chování. Jednou z možností, jak teoreticky studovat vlastnosti Heuslerových slitin, jsou ab initio výpočty elektronové struktury. Jejich praktické použití umožnil až rozvoj moderní výpočetní techniky a výpočetních algoritmů v několika posledních desetiletích.

Cílem této práce je studium martenzitické fázové transformace slitiny Ni_2MnGa dopované mědí a kobaltem jak samostatně, tak i oběma prvky současně. Konkrétně se práce zabývá výpočty totální energie podél tetragonální transformační dráhy mezi vysokoteplotní kubickou fází austenitu a nízkoteplotní tetragonální fází martenzitu. Ze získaných rozdílů totálních energií je možné dále určit, jestli po přidání dopujícího prvku bude růst nebo klesat teplota martenzitické transformace, která je rozhodující pro praktickou použitelnost těchto slitin.

2. Fázové transformace v pevných látkách

Fázová transformace je proces, při němž se kvalitativně mění uspořádání atomů tak, aby nastal stav termodynamické rovnováhy. To znamená, že soustava přechází ze stavu za daných podmínek méně stabilního do stavu stabilnějšího. Podmínky, za kterých fázová transformace nastane, jsou dány stavovou funkcí. Velmi zjednodušeným příkladem může být kapalná voda, jež za atmosférického tlaku tuhne při 0 °C a vypařuje se při 100 °C. Stavové funkce závisí na chemických parametrech (chemické složení, typ struktury, typ fáze) a nechemických parametrech (hranice zrn, mikrostruktura fáze). Tyto parametry za daných vnějších podmínek (tlaku a teploty) rozhodují o stavu soustavy. O tom, která z fází bude stabilní, rozhoduje Gibbsova volná energie. Při fázové transformaci v pevných látkách se může měnit symetrie krystalové mřížky, mechanické a případně i magnetické vlastnosti. Chemické složení fáze se může měnit lokálně [1, 2].

Podle Ehrenfesta definujeme fázové transformace prvního nebo druhého druhu [2]. Pod pojmem transformace prvního druhu spadá většina fázových transformací. Tato fázová změna, typická hysterezním charakterem, je také označována jako diskontinuální. Při rovnovážné transformační teplotě jsou totiž diskontinuální první derivace volné entalpie podle teploty nebo tlaku. Latentní teplo je třeba transformaci dodávat. U transformace druhého druhu je naopak první derivace volné entalpie podle teploty nebo tlaku kontinuální. Proto se někdy označuje jako kontinuální transformace. Diskontinuální je až druhá derivace volné entalpie. Latentní teplo v transformaci není třeba, ale dochází k nárůstu měrného tepla. Z hlediska praxe není snadné odlišit transformaci prvního a druhého druhu [1, 2].

Fázové přeměny lze rozdělit i podle dalších hledisek. Jedno hledisko je podle nukleace růstu a druhé podle kinetiky růstu. Z hlediska nukleace se může jednat o nukleaci homogenní a heterogenní. Homogenní nukleace má stejné podmínky pro rozpad v celém objemu. Při heterogenní nukleaci se zárodky nové fáze tvoří v místech s nejvyšší energií fáze staré. Na základě kinetiky fázových transformací můžeme pozorovat tři základní druhy fázových přeměn. Prvním druhem přeměny je růst řízený tepelným tokem a za řízené teploty, též nazývaný krystalizace. Druhým druhem je přeměna s tepelně aktivovaným růstem a přenosem hmoty na velké a malé vzdálenosti (precipitace, eutektoidní přeměny). Třetím a posledním druhem přeměny je atermický růst (martenzitické transformace) [1, 3, 4].

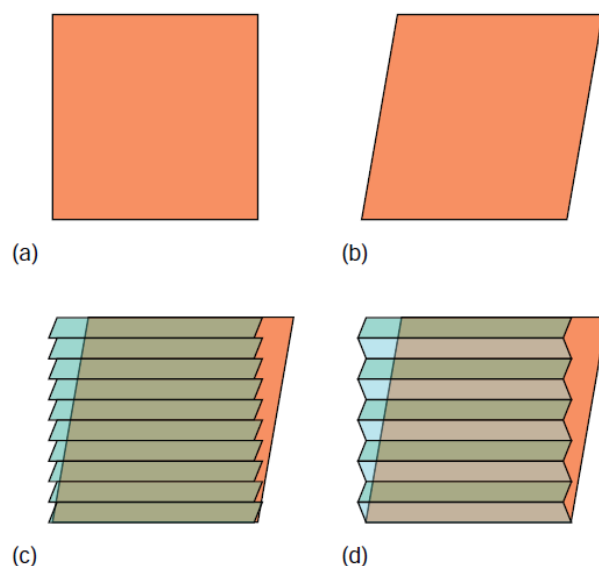
Dalším faktorem změny fází je difuze, která se na přeměně podílet může i nemusí. Rozlišujeme tedy difuzní a bezdifuzní přeměny. Proces difuze je velmi pomalý a potřebuje značné množství energie, jestliže tato podmínka není splněna, přeměna fáze bude bezdifuzní [1, 5].

U bezdifuzní transformace dochází k přesunům jednotlivých atomů na vzdálenosti kratší než meziatomové vzdálenosti. Příkladem může být ochlazování ocele z teploty austenitizace kritickou rychlostí (podle diagramu ARA). Získáme tak produkt bezdifuzní přeměny zvaný martenzit. Toto označení je univerzální pro produkty bezdifuzních transformací a můžeme jej nalézt i u jiných kovových či nekovových materiálů. Transformaci pak nazýváme martenzitickou [1, 5].

3. Martenzitická transformace

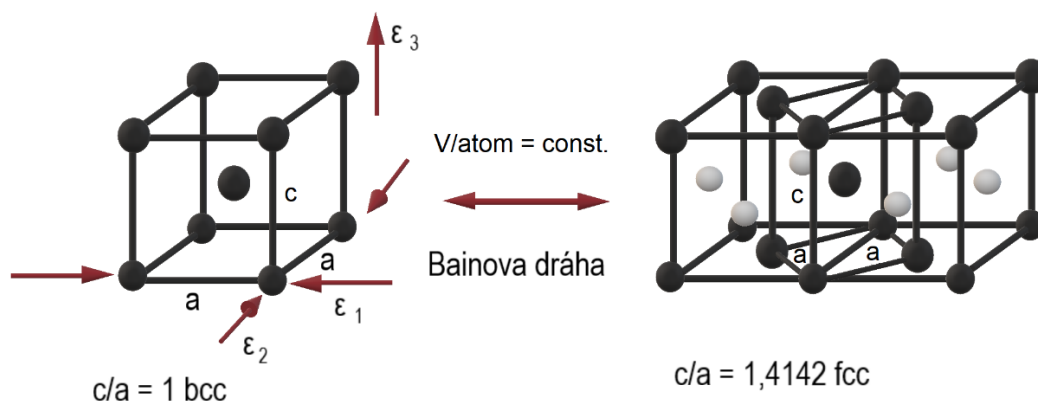
Martenzitická transformace je bezdifuzní transformace mezi austenitem a martenzitem při konstantní teplotě a za konstantního složení. Mimo ocele lze tuto transformaci pozorovat v čistých kovech, slitinách, některých keramikách a dokonce v některých polymerech [2, 3].

Transformace je pojmenována po struktuře zvané martenzit. Tato struktura nese jméno po Adolfu Karlu Gottfriedovi Martensu, metalurgovi, který se věnoval defektoskopii a roku 1895, [6] objevil mimo jiné tuto strukturu. Chemické složení mezi austenitem a martenzitem se nemění, protože přeměna probíhá velmi rychle, odtud tedy označení bezdifuzní fázová transformace. Martenzitická struktura je stabilní za nízkých teplot. Austenit je naopak stabilní za vyšších teplot. Protože martenzitická transformace spadá pod transformaci prvního druhu, mohou obě fáze společně existovat v určitém teplotním rozmezí. U ocelí transformace probíhá tak, že když prudce ochladíme homogenní austenitickou slitinu na pokojovou teplotu, změní se ve slitině kubický austenit na metastabilní martenzit s tetragonální strukturou prostorově středěnou. Z hlediska nukleace se jedná o transformaci s heterogenní nukleací, kde dochází ke vzniku zárodků na defektech mříže. Celá přeměna probíhá velmi rychle, téměř rychlostí zvuku. Strukturní transformace je doprovázena změnou mřížkového parametru a také snížením symetrie. Mimo změnu teploty může být tato přeměna v některých materiálech nastartována i mechanickou deformací (natažením, ohnutím, krutem), nebo magnetickým polem. Nižší symetrie martenzitu vede ke vzniku dvojčat (viz obr. 1), jejichž varianty jsou odděleny hranicemi dvojčatění. Ke vzniku dvojčat dochází z důvodu vnitřních pnutí, která se díky tomu sníží [1, 2, 3, 7].



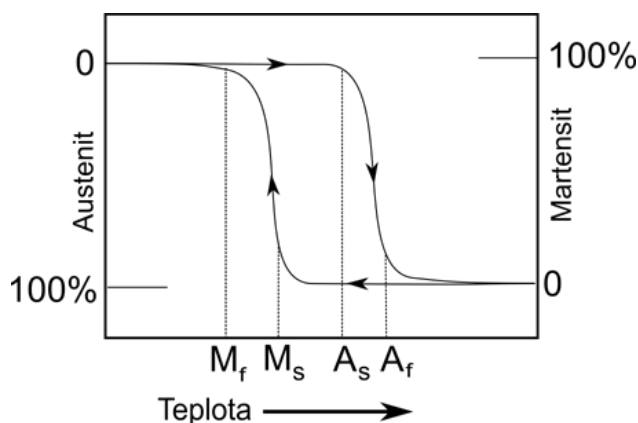
Obr. 1.: a) nedeformovaný austenit, b) deformovaný austenit, c) dvojčata martenzitu d) polysyntetické dvojčatění [2].

Nejjednodušší transformace je z austenitické kubické fáze do martenzitické tetragonální. Jednou z možností, jak tuto transformaci popsat je tzv. Bainova dráha, při které se mění struktura bcc mřížky na fcc a naopak. Míru tetragonálního uspořádání můžeme vyjádřit podle mřížkového parametru c/a . Pro mřížku bcc je tetragonální poměr mřížkových parametrů $c/a = 1$. Při deformaci v jednom směru dojde k přeměně struktury kubické na tetragonální. Pokud tetragonální deformace dospěje do bodu, kdy poměr $c/a = \sqrt{2}$, bude vzniklá struktura vykazovat opět symetrii kubickou, ale nyní s fcc mřížkou. Vyobrazení Bainova modelu je na obr. 2. I když tento popis zcela nesouhlasí s experimentálním pozorováním, k pochopení transformace zcela postačí [1, 2].



Obr. 2.: Bainova dráha z původní bcc mřížky na mřížku fcc.

Jak bylo uvedeno výše austenit i martenzit mohou spolu existovat v určitém rozsahu teplot. Martenzitická transformace začíná při teplotě austenit start (A_s), kdy se začne tvořit fáze austenitu. Při dalším ohřívání dochází k postupné přeměně na austenit a po dosažení teploty austenit finish (A_f) je v celém objemu 100 % fáze austenitu. Přeměna vykazuje hysterezní charakter, jak ukazuje obr. 3. Ochlazením austenitu a přiblížením se teploty martenzit start (M_s) začíná tvorba martenzitu. Dosáhnutím teploty martenzit finish (M_f) získáme 100 % fáze martenzitu [2, 6, 7].



Obr. 3.: Hysterezní křivka martenzitické přeměny [8].

4. Slitiny s tvarovou pamětí

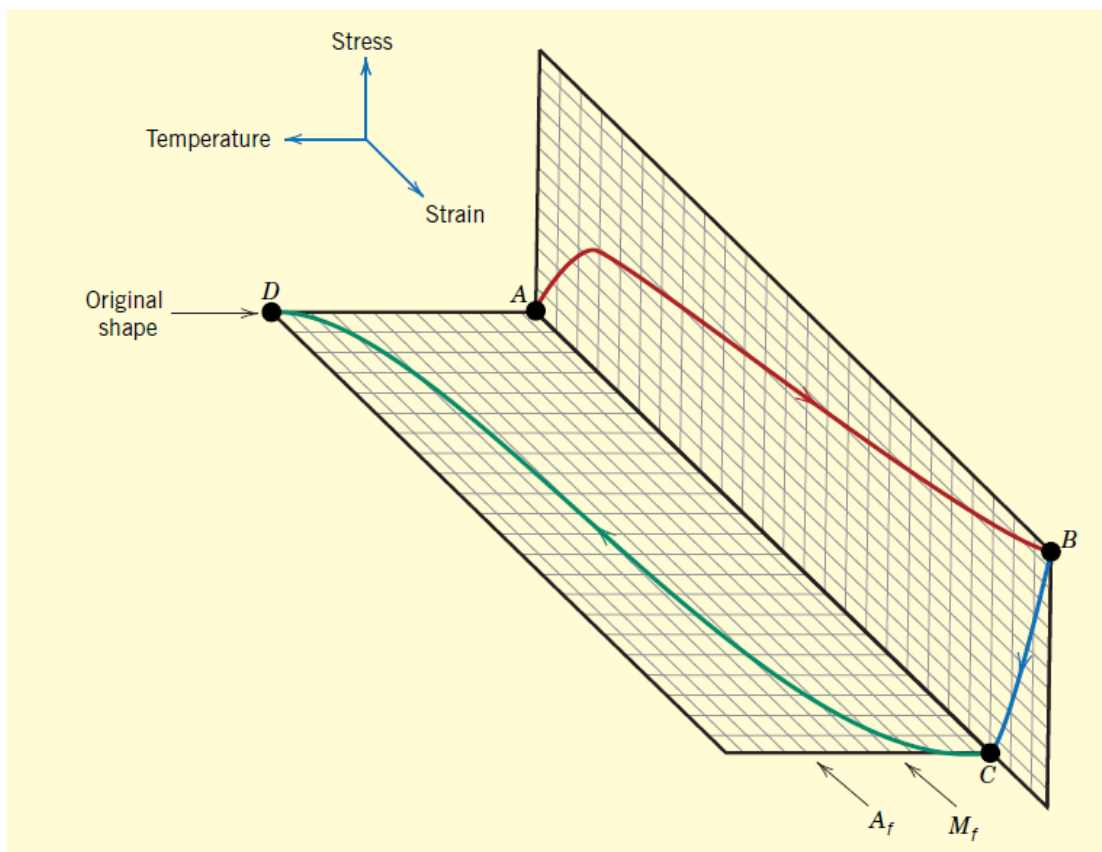
Z historického hlediska jsou tyto slitiny vykazující martenzitickou transformaci poměrně mladým objevem, datujícím se do první poloviny 20. století, konkrétně do roku 1939, kdy byl na mosazi poprvé pozorován paměťový efekt, tedy schopnost vrátit se do původního tvaru i po velké deformaci [9]. S dalšími objevy slitin s tvarovou pamětí (SMA – Shape Memory Alloys) se můžeme setkat až v 60. letech 20. století. V této době byla objevena dnes nejpoužívanější slitina niklu a titanu, také nazývaná NiTiNol. Zkratka NiTiNol je odvozena z Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory, kde byla objevena Williamem J. Buehlerem. Že NiTiNol vykazuje efekt tvarové paměti, bylo objeveno náhodou. Jeden ze zaměstnanců pracoval s NiTiNolem, ohýbal jej a poté ohřál zapalovačem. Zjistil, že se materiál vrátil zpět do původního stavu před deformací [9]. Mezi další materiály vykazující tvarovou paměť řadíme slitiny Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al, Fe-Mn-Si, nebo i některé keramické sloučeniny např. oxid zirkoničitý (ZrO_2), oxid hořečnatý (MgO), oxid ceričitý (CeO_2) [8 - 12].

Na rozdíl od ostatních slitin NiTiNol vykazuje relativně malou teplotní hysterezi při martenzitické transformaci, nedaleko pokojové teploty a má dobré korozní vlastnosti. Jeho nevýhodou je vysoká pořizovací cena, plynoucí ze složitosti přípravy. Slitiny s tvarovou pamětí obsahující měď jsou levnější, ale mají vyšší rozpětí transformačních teplot. Například pro slitinu Cu-Zn-Al probíhá transformace od $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [13].

Praktické použití SMA se rok od roku rozšiřuje. Příkladem mohou být trysky proudových letadel tlumící vibrace a snižující hlučnost. V automobilovém průmyslu se SMA aplikují do sedaček, což umožňuje velmi efektivně nastavit sedadlo řidiči a dochází také ke snížení hmotnosti, hlučnosti a spotřebě elektrické energie. Ve stavebnictví se běžné železobetonové výztuhy nahradily slitinou z tvarové paměti, čímž konstrukce lépe odolávala otřesům a dokonce dokázala opravovat některé makrotrhliny. Medicínské aplikace jsou rozšířeny na stenty pro bypass cév, nebo ortodontické aparáty pro fixaci zubů [9, 14].

5. Efekt tvarové paměti

Je známo, že SMA jsou schopny snést velká deformační zatížení bez porušení. Slitiny s tímto efektem jsou polymorfní, to znamená, že mohou mít více krystalických fází v závislosti na teplotě. Vysokoteplotní fáze austenitu má vyšší symetrii a naopak nízkoteplotní martenzit má nižší symetrii. Aby materiál mohl vykazovat efekt tvarové paměti, musí být splněny dvě podmínky. Materiál musí ochotně přecházet z oblasti austenitu do oblasti martenzitu a zároveň musí materiál tvořit dvojčata v martenzitické fázi s vysokou pohyblivostí hranic. Pokud jsou tyto podmínky splněny, můžeme očekávat, že při ochlazení materiálu dojde k jeho přeměně z austenitu na martenzit s dvojčaty. V důsledku vysoké pohyblivosti dvojčat se bude martenzitická fáze snadno deformovat. Při aplikaci dostatečně velké deformace přejde martenzit ze stavu s dvojčaty do stavu bez dvojčat. Jestliže martenzitickou strukturu ohřejeme, získáme zpět austenit a to bez jakékoli deformace, kterou jsme na martenzitu vytvořili. Většina uvedených slitin funguje na principu, že martenzit zahřejeme nad transformační teplotu A_f . Ve fázi austenitu je deformace materiálu nevratná. V tomto stavu si „uloží“ tvar, do kterého se vždy vrátí po jakékoli deformaci v martenzitu. Po ochlazení na teplotu M_f se zdá, že se slitina nezměnila, ale uvnitř se materiál přeměnil z austenitu na martenzit s dvojčaty. Nyní, pokud budeme slitinu deformovat, změní svůj tvar a zůstane tak. Co když bychom chtěli náš původní tvar zpět? Postačí nám k tomu pouze zahřát martenzitickou strukturu na teplotu austenitu a tím se slitina vrátí do „uloženého“ tvaru. Celý tento děj je zobrazen na obr. 4. V případě nejběžnější slitiny NiTi je transformační teplota $M_s = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $A_f = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ [13]. NiTiNol tedy vykazuje hysteretní charakter velmi blízko pokojové teplotě [2, 5, 11, 12, 15].



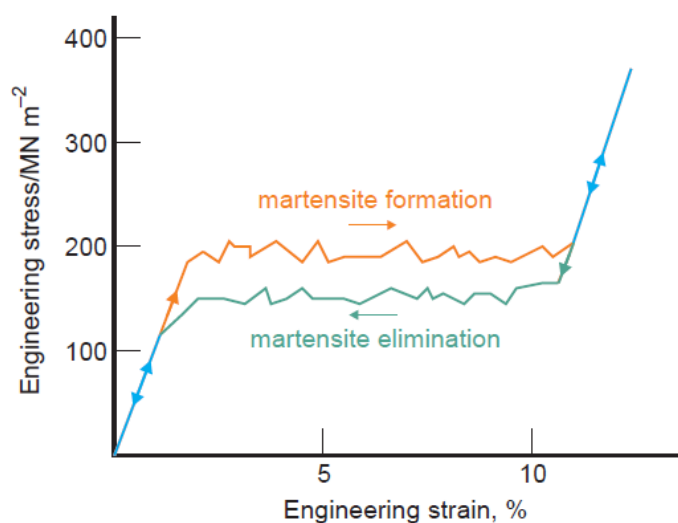
Obr. 4.: Změna austenitu na martenzitu a zpět v závislosti na teplotě a deformaci [16].

Existují dva druhy tvarové paměti u SMA. Jedním z nich je takzvaný jednocestný efekt tvarové paměti. Slitiny s tímto typem efektu si pamatují pouze uložený tvar ve fázi vysokoteplotního austenitu. To znamená, že po ochlazení na martenzitu, jeho následné deformaci a ohřevu zpět na austenit se slitina vrátí do původního tvaru. Druhým typem je dvoucestná tvarová paměť. Lze ji dosáhnout u nízkoteplotní fáze martenzitu mnohonásobným opakováním jednocestného efektu. Opakováním deformace, kdy je napětí větší než je mez kluzu martenzitu dojde k zapamatování tvaru v martenzitu. Slitina s tímto efektem si tedy může pamatovat oba stavy, jak v austenitu, tak i v martenzitu. V praxi se tohoto efektu příliš nevyužívá [2, 11, 12, 16].

5.1. Superelasticita a pseudoplasticita

Obecně v kovech při velké deformaci dochází k posunutí jednotlivých atomárních rovin neboli pohybu dislokací. Pohyb dislokací souvisí s plastickou deformací, kdy může dojít až k porušení, nebo i přetržení materiálu. V materiálech s tvarovou pamětí se při namáhání nevyužívá pohybu dislokací k uvolnění vnitřních napětí. Pro tyto materiály je jednodušší vnitřní napětí kompenzovat vznikem a reorientací dvojčat [2, 9, 12].

Superelasticita je vlastnost materiálů deformovat se elasticky i za velkých zatížení. V super elastické oblasti se tvoří martenzit dokonce nad teplotou A_f . Materiál zatížený ve fázi austenitu nad teplotou A_f přetransformuje na martenzit. Po odtížení se materiál okamžitě vrátí do austenitu. Tato přeměna se nazývá zatížením vyvolaná martenzitická přeměna a platí, že při vyšším zatížení se tvoří více martenzitu. Tvorba martenzitu opět podléhá hysterezi (viz obr. 5). To dává SMA schopnost snést vratnou deformaci (která u kovů nepřesáhne 1 %) až 15 % [2, 8, 12].



Obr. 5.: Hysterezní charakter superelasticity [2].

Obdobným efektem je pseudoplasticita, kterou je možné pozorovat za nižších teplot. Při deformaci martenzitu nedochází k pohybu dislokací ale k pohybu hranic dvojčatění a tím snižování vnitřních napětí. Navrácení tohoto typu deformace do původního stavu se neobejde bez dodání vnějšího tepla, tedy bez ohřevu nad A_f [2, 9, 12, 13, 17].

6. Efekt magnetické tvarové paměti

V analogii na tvarovou paměť byl tento jev vyskytující se u některých ferromagnetických materiálů nazván magnetická tvarová paměť (MSM – Magnetic Shape Memory). Slitiny s magnetickou tvarovou pamětí se velmi ochotně deformují působením magnetického pole. Proto se hovoří také o deformaci vyvolané magnetickým polem (MFIS – Magnetic Field-Induced Strain), magnetoplasticitě, magnetoelasticitě. MFIS se může projevit dvěma způsoby. Prvním je magneticky vyvolaná strukturní (martenzitická) přeměna, což je jev podobný superelasticitě. Druhým je magneticky vyvolaná strukturní reorientace dvojčatových variant v nízkoteplotní martenzitické fázi (MIR – Magnetically Induced Reorientation). Výsledkem obou je pozorovatelná makroskopická deformace. Ta může dosáhnout až 12 % v relativně malých polích okolo 1 T [12]. Tím se liší od známější a běžněji pozorované magnetostrikce, která je ale založená na jiné fyzikální podstatě a která způsobuje deformace dosahující maximálně 2 % [6, 12, 18].

Pokud při vložení MSM slitin do magnetického pole dochází k fázovým přeměnám, mluvíme o magneticky vytvořeném martenzitu (MIM – Magnetically Induced Martensite) nebo magneticky vytvořeném austenitu (MIA – Magnetically Induced Austenite). U materiálů s větší magnetizací martenzitu je příčinou jevu MIM vznik a stabilizace této fáze magnetickým polem na úkor austenitu. Vnější magnetické pole tedy zvyšuje teplotu martenzitické přeměny. Naopak při jevu MIA se stabilizuje fáze austenitu, protože ta vykazuje vyšší magnetizaci než martenzit a transformační teplota tedy v magnetickém poli klesá [12].

Podstatou jevu MIR není vznik nové fáze ale nukleace dalších variant dvojčat v martenzitu vyvolaná vnějším magnetickým polem. Nové varianty jsou totiž natočeny vůči magnetickému poli takovým krystalografickým směrem, který je z hlediska magnetizace energeticky nejvýhodnější. Magnetické pole tedy musí být dostatečně silné, aby překonalo počáteční energetickou bariéru pro nukleaci vhodně natočených variant dvojčatění. Díky snadné pohyblivosti hranic dvojčatění nové varianty dále rostou na úkor těch variant, které nejsou vhodně natočené vůči směru magnetického pole. Růst je ukončen, až když je téměř celý krystal tvořen pouze nejvýhodněji orientovanou variantou a obsahuje pouze minimum hranic dvojčatění [12].

7. Heuslerovy slitiny

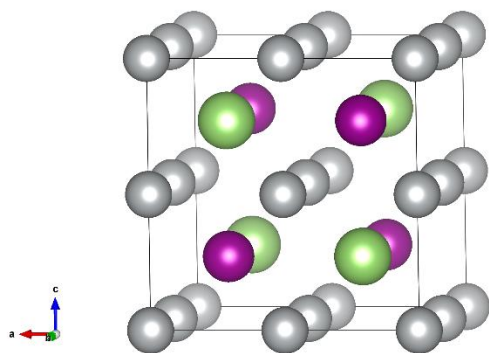
Na začátku 20. století Franz Heusler přišel s objevem slitiny Cu_2AlMn spadající do skupiny feromagnetických intermetalických fází [19]. Jednotlivé složky této slitiny ale feromagnetické vlastnosti nevykazují. Před tímto objevem se předpokládalo, že alespoň jeden prvek ze slitiny musí být také feromagnetický, aby slitina vykazovala feromagnetismus. Heuslerovy slitiny vykazující typickou kubickou strukturu označovanou L_{21} tak byly původně definovány jako slitiny nemagnetických prvků s feromagnetickými vlastnostmi. Dnes se ale toto označení používá pro všechny intermetalické fáze s L_{21} strukturou a můžeme mezi nimi nalézt feromagnetické polovodiče nebo dokonce supravodivé slitiny nesoucí toto označení. Teoreticky byla předpovězena existence až 1500 takzvaných Heuslerových slitin, přestože ne každý prvek je vhodný pro jejich tvorbu (viz obr. 6). [19 - 22].

H													Z						He
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pd	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra																		
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Obr. 6.: Tabulka prvků vhodných pro Heuslerovi slitiny [20, 21].

Podle stechiometrie lze Heuslerovy slitiny rozdělit na dva základní typy lišící se strukturou. Poloviční Heuslerovy slitiny se stechiometrickým vzorcem XYZ jsou složeny ze čtyř podmřížek fcc. Jedna z těchto podmřížek obsahuje prvek X a druhá je vakantní podmřížkou. Další dvě obsahují prvky Y a Z. Tzv. celé Heuslerovy slitiny se složením X_2YZ lze také popsat čtyřmi do sebe vloženými fcc podmřížkami tvořícími $L2_1$ strukturu (obr. 7). V tomto případě dvě podmřížky obsahují prvek X a zbylé prvky Y a Z [19 - 23].

Vlastnosti Heuslerových slitin se dají předpovědět podle počtu valenčních elektronů připadajících na jeden atom, e/a . Tento parametr pak nabývá významu hlavně v případě slitin s nestechiometrickým složením, kde i malá změna e/a může mít velký vliv na vlastnosti slitiny [15, 19 - 23].

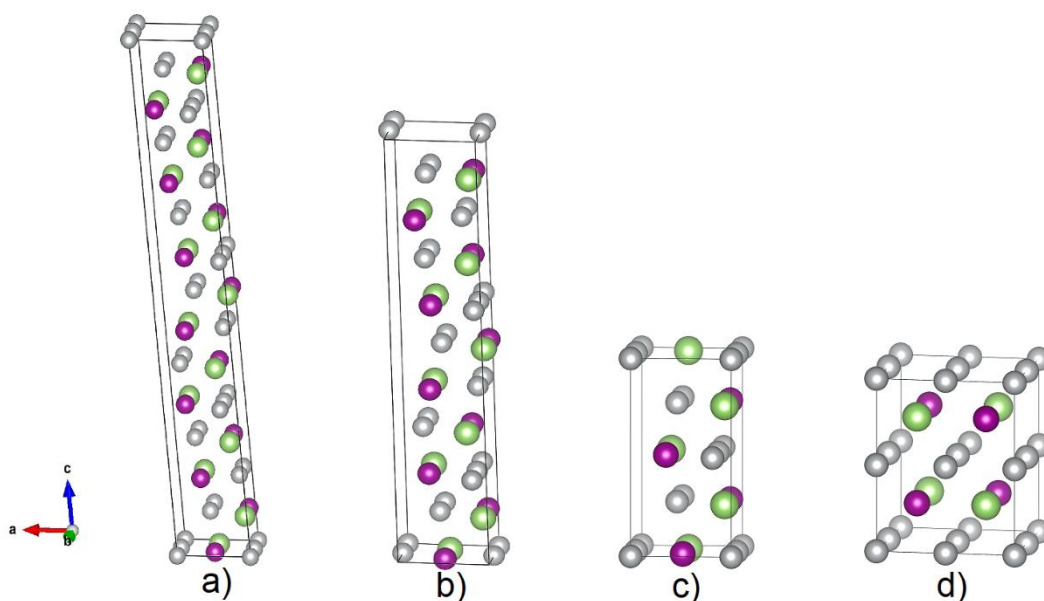


Obr. 7.: Struktura $L2_1$ austenitické fáze Ni_2MnGa tzv. Heuslerova struktura.

7.1. Ni-Mn-Ga

Heuslerova slitina o stechiometrickém složení Ni_2MnGa je feromagnetická slitina s tvarovou pamětí, u které může být pozorován i tepelně aktivovaný tvarový efekt. Roku 1984 K. Ullako předpověděl a následně i experimentálně prokázal deformaci o velikosti 0,2 % indukovanou magnetickým polem o intenzitě menší než 1T na monokrystalu Ni-Mn-Ga s nestechiometrickým složením. Tento objev si nechal následně patentovat [18]. Ve slitině bylo pozorováno až 50ti násobné napětí vyvolané magnetickým polem, než u slitin vykazujících magnetostrikci. Na rozdíl od jiných MSM slitin jako Ni-Mn-In, Co-Ni-Al vykazuje Ni-Mn-Ga největší deformace v magnetickém poli podobně jako MSM slitina Fe-Pd [18, 24].

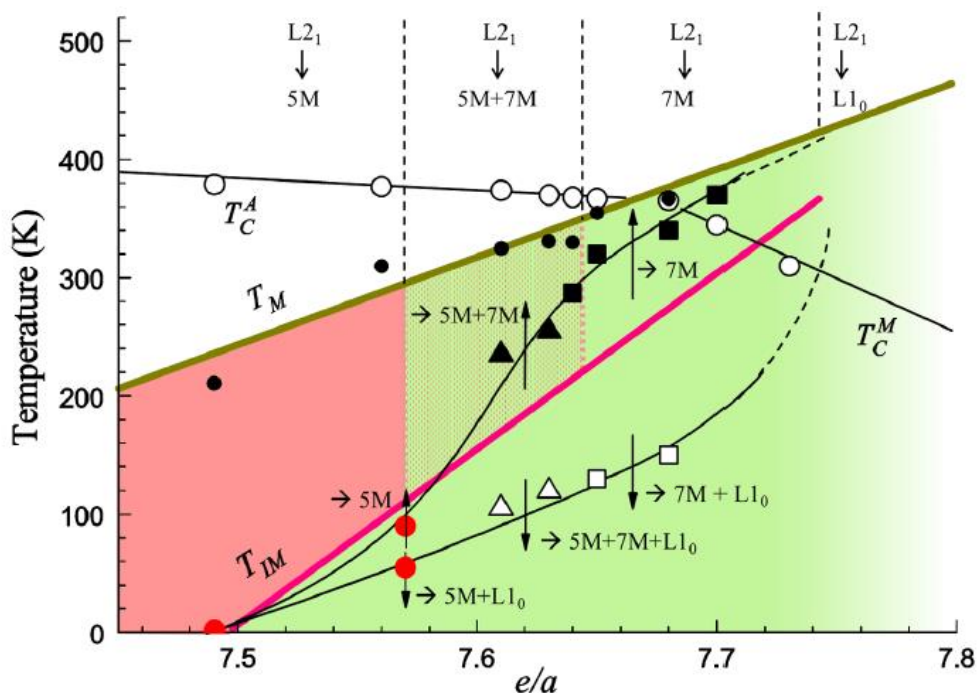
Ve slitině Ni-Mn-Ga vykazuje feromagnetismus nikl a mangan, naopak galium nese zanedbatelný magnetický moment. Vyšší magnetizaci v magnetickém poli vykazuje slitina v martenzitické fázi, než ve fázi austenitu. Složení slitiny velmi ovlivňuje transformační teploty, krystalovou strukturu martenzitické fáze a výsledný paměťový efekt. Austenit krystalizuje v kubické Heuslerově struktuře $L2_1$. Za nízkých teplot byla potvrzena existence tří základních martenzitických fází slitiny Ni-Mn-Ga. Modulovaná pětivrstevná fáze 10M (obr. 8 b) vykazuje efekt MFIS okolo 6 % [25], zatímco modulovaná sedmivrstevná 14M fáze (obr. 8. a) vykazuje 10 % MFIS [26]. Obě tyto fáze mají tetragonální poměr $c/a < 1$ a velmi malý monoklinický úhel. Někdy se pro ně také používá starší označení 5M a 7M. Třetí fáze, zvaná nemodulovaná a někdy označovaná jako NM s čistě tetragonální mřížkou $L1_0$ a s poměrem c/a v rozmezí 1,17-1,23 žádnou modulaci nevykazuje (obr. 8 d) [27, 28]. U této fáze nebyl MFIS pozorován. V nedávné době byla pomocí ab initio výpočtů elektronové struktury předpovězena také modulovaná čtyřvrstvá martenzitická fáze zvaná 4O (obr. 8 d). Tato fáze ale nebyla doposud experimentálně potvrzena [29].



Obr. 8.: Struktury jednotlivých fází martenzitu: a) 14M, b) 10M, c) 4O, d) NM.

Stabilita jednotlivých martenzitických fází závisí na konkrétním složení stejně jako teplota martenzitické transformace nebo transformace mezi ferromagnetickým a paramagnetickým stavem (Curieho teplota). Složení nestechiometrické slitiny Ni-Mn-Ga je nejlepší popsat pomocí parametru e/a , protože slitiny se stejným e/a tvořené i různou kombinací prvků obvykle vykazují stejné chování. Stechiometrický Ni_2MnGa s $e/a = 7,5$ transformuje z $L2_1$ austenitu do 10M martenzitu při průměrné teplotě martenzitické transformace $T_M = (M_s + M_f)/2 = 202$ K. S rostoucím e/a transformační teplota T_M dále poměrně rychle roste. Naopak Curieho teplota austenitu T_C^A s rostoucím e/a mírně klesá z hodnoty 385 K [23 - 24, 30, 31].

Jak je patrné z fázového diagramu získaného pomocí práškové rentgenové difrakce na obr. 9, od koncentrace $e/a = 7,57$, kdy T_M dosahuje přibližně 280 K, nevzniká pouze 10M fáze ale i 14M fáze. Transformace pouze do 14M martenzitu probíhá od $e/a > 7,64$. Při $e/a = 7,65$ dosahují teploty jak martenzitické transformace T_M , tak i Curieho teploty austenitu T_C^A přibližně hodnoty 360 K a pro vyšší e/a T_M dále roste. Martenzitická transformace tedy od tohoto e/a probíhá v paramagnetickém stavu a místo T_C^A má smysl dále uvažovat pouze Curieho teplotu martenzitu T_C^M , která dále klesá mnohem strměji než v případě austenitu. Transformace do 14M martenzitu probíhá do $e/a = 7.74$, kdy se mění na transformaci do nemodulované fáze $L1_0$. Tato fáze vzniká i pro všechna vyšší e/a [30].



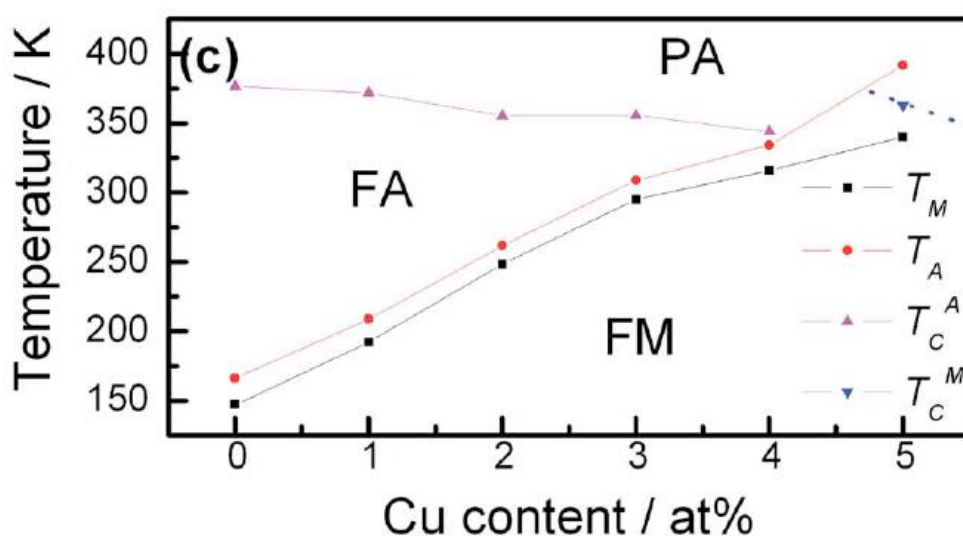
Obr. 9.: Fázový diagram slitiny $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$. Bílá kolečka představují Curieho teplotu T_C . Plná černá kolečka představují teplotu martenzitické transformace T_M (proložena zelenou přímkou). Intermartenzitické transformační teploty jsou vyznačeny prázdnými symboly pro ochlazování a plnými pro ohřev. Transformace $14M \leftrightarrow 14M+L1_0$ je značena čtverci. Obdobně intermartenzitické přechody $10M+14M \leftrightarrow 10M+14M+L1_0$ jsou značeny trojúhelníky. Červená linie reprezentuje rovnovážnou intermartenzitickou transformační teplotu T_{IM} [30].

Při teplotách menších než T_M , dále dochází k intermartenzitické transformaci, při které modulovaný martenzit transformuje na nemodulovaný. Teplota intermartenzitické transformace, která je na obr. 9 vyznačena červenou čarou, také roste s rostoucím e/a . Bohužel studium intermartenzitických transformací velmi stěžují nízké teploty, při kterých k nim dochází (~ 100 K). Částečně se také liší výsledky získané pomocí práškové rentgenové difrakce a difrakce měřené na monokrystalech, která vykazuje transformaci nemodulované fáze až pro vyšší e/a [30]. To může být způsobeno intermartenzitickou transformací iniciovanou mechanickou deformací při mletí prášku pro rentgenovou difrakci, ke které při studiu monokrystalu nedochází.

Pro praktické využití slitiny Ni-Mn-Ga se hodí pouze modulované fáze 10M a 14M, jenž jsou stabilní při nízkých e/a , protože pouze ty vykazují značný MFIS efekt. Na druhou stranu u těchto fází dochází k martenzitické transformaci při teplotách okolo pokojové teploty nebo nižších. Rovněž Curieho teplota není příliš vysoká a s rostoucí T_M navíc klesá, což stěžuje praktické aplikace. Snahou tedy je udržet T_M i T_C^A co nejvýše nad pokojovou teplotou. Toho může být dosaženo přidáním dalších prvků do slitiny [18, 27, 30].

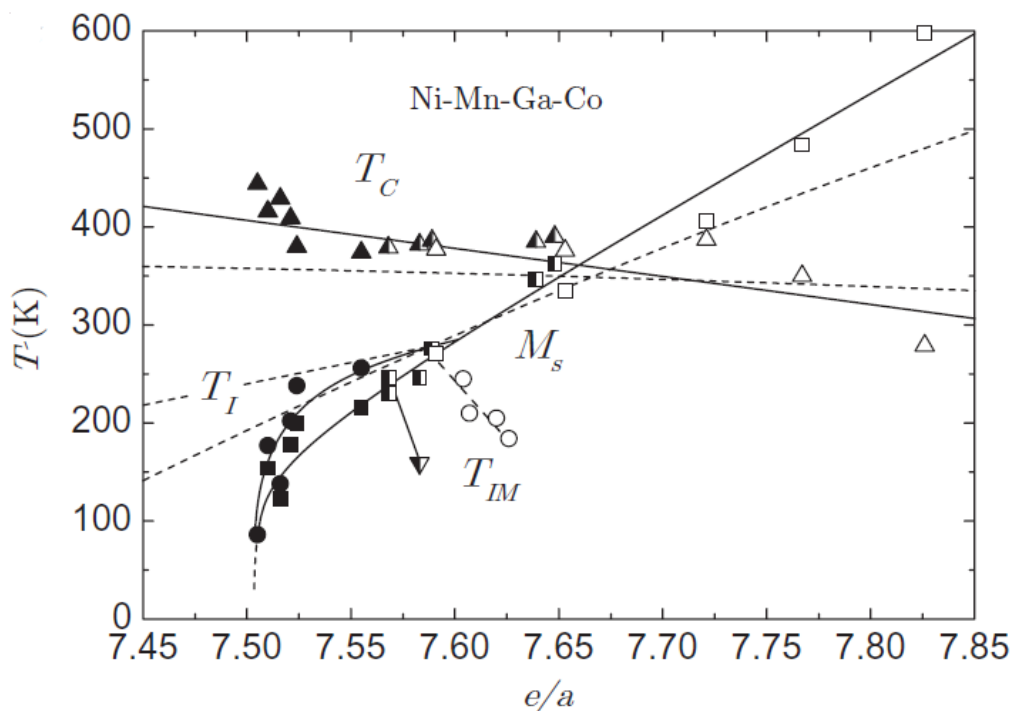
7.2. Dopování Ni-Mn-Ga

Ve slitinách na bázi Ni-Mn-Ga může být dosaženo ideálních užitečných vlastností pro praktické aplikace vytvořením kvarterní nebo dokonce kvinární slitiny. Jako vhodné se jeví dopování mědi či kobaltem nebo oběma prvky současně. Substitucí mědi za atom niklu dochází ke značnému poklesu martenzitické transformační teploty T_M za současného mírného zvýšení Curieho teploty austenitu T_C^A . V oblasti stabilního martenzitu naopak Curieho teplota T_C^M mírně klesá. Přidáním mědi místo atomů galia (viz obr. 10), docílíme výrazného nárůstu T_M přibližně o 50 - 60 K na 1 at. % Cu. Curieho teplota austenitu klesá jen nepatrně. U martenzitu je pokles mnohem prudší [32, 33].



Obr. 10.: Fázový diagram $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0 - 5$) Závislost transformačních teplot T_M , T_C^A a T_C^M na množství Cu. Paramagnetický austenit (PA) se vyskytuje nad Curieho teplotou T_C^A . Feromagnetický austenit (FA) se vyskytuje v teplotním rozmezí mezi Curieho teplotou T_C^A a teplotou začátku martenzitické transformace T_A . Feromagnetický martenzit (FM) je stabilní pod teplotou konce martenzitické transformace T_M nebo pod Curieho teplotou martenzitu T_C^M [32].

Dopování kobaltem (viz obr. 11) místo atomů niklu vede k poklesu transformační teploty, protože s klesajícím počtem valenčních elektronů na atom e/a , obvykle klesá teplota transformace T_M . Naopak Substitucí kobaltu za mangan nebo za galium dochází k růstu T_M , protože e/a v těchto případech roste. Curieho teplota austenitu T_C^A s rostoucí koncentrací e/a vykazuje poměrně rychlý pokles [34]. Pomocí teoretického modelování založeného na *ab initio* metodách bylo zjištěno, že kobalt se při substituci snaží vždy nahradit niklový atom a přinutit jej přemístit se na místo chybějícího atomu. Je-li tedy kobalt použit například místo galia, budou se kobaltové atomy nacházet v niklové podmřížce a atomy niklu obsadí volná místa v podmřížce galia [35].



Obr.11.: Teoretický fázový diagram pro $Ni_{50.9-x}Mn_{24.6}Ga_{24.5}Co_x$ plné symboly, $Ni_{50.6}Mn_{25-x}Ga_{24.4}Co_x$ půlplné symboly, $Ni_{50.6}Mn_{24.4}Ga_{25-x}Co_x$ pro prázdné symboly. Závislosti transformačních teplot na koncentraci valenčních elektronů e/a jednotlivých dopování. Čtverce vyjadřují M_s a trojúhelníky T_c [34].

Jak bylo zmíněno výše dopování mědi místo galia vede k silnému zvýšení teploty martenzitické transformace bez přílišného ovlivnění Curieho teploty. Naopak dopování kobaltem místo atomu niklu zvyšuje Curieho teplotu a zároveň vede k mírnějšímu poklesu martenzitické transformační teploty. Pokud jsou oba prvky použity současně, dochází ke kompenzaci nechtěného poklesu teploty martenzitické transformace se zachováním zvýšené Curieho teploty. Vzniká tedy kvinární slitina Ni-Mn-Ga-Co-Cu. Slitina se složením $Ni_{46}Mn_{22}Ga_{22}Co_4Cu_4$ vykazuje Curieho teplotu $T_c^A = 393$ K a teplotu martenzitické transformace $T_M = 330$ K, kdy slitina transformuje do nemodulovaného martensitu s tetragonální $L1_0$ strukturou. Překvapivě tato slitina vykazuje zatím vůbec největší pozorovaný MFIS, který dosahuje až hodnoty 12 % [31]. V tetragonální fázi materiál vykazuje velmi komplikovanou mikrostrukturu s různými druhy dvojčat. Až do teploty 120 K nebyla nalezena žádná intermartenzitická transformace. Pro slitiny s dvojitým dopováním Ni-Mn-Ga-Co-Cu prozatím neexistuje fázový diagram [31].

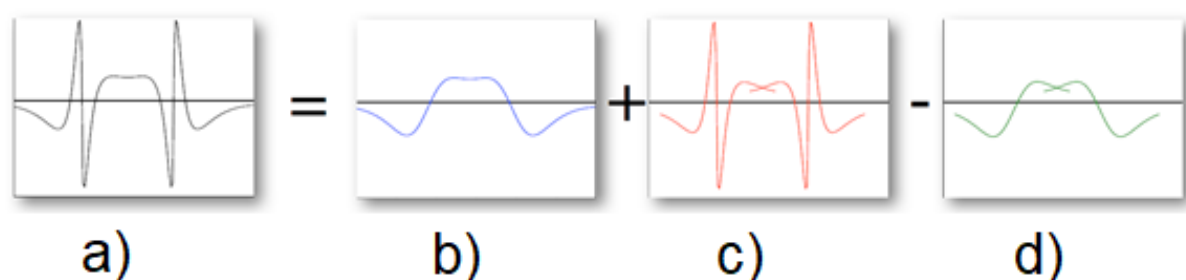
8. Výpočty elektronové struktury

Výpočty elektronové struktury z prvních principů (ab initio) nepoužívají žádné empirické modely nebo parametry získané z experimentálních dat a jsou tedy schopné poskytnout informace i o takových stavech látek, které jsou experimentálně obtížně dosažitelné. Použití těchto metod je dnes možné pouze díky rozvoji počítačové techniky v posledních desetiletích a také díky novým pokročilým metodám kvantové mechaniky pro řešení Schrödingerovy rovnice a popis interakcí mezi elektrony. Tyto metody nalézají uplatnění i v materiálových vědách a nejsou již používány pouze v akademických kruzích, ale postupně také nachází cestu do průmyslu, kde dláždí cestu k počítačovému designu nových materiálů pro budoucí technologie [36]. Důležitým milníkem k praktickému využití těchto metod, byl objev teorie funkcionálu hustoty (DFT – Density Functional Theory), která redukuje komplexnost mnohočetných elektronových interakcí do soustavy efektivních jedoelektronových rovnic definovaných výměnným a korelačním funkcionálem, jenž závisí pouze na elektronové hustotě studovaného systému. Za objev této metody obdržel Walter Kohn v roce 1998 Nobelovu cenu za chemii [37, 38]. Použitá aproximace se ukázala vysoce přesnou pro popis mnoha materiálových charakteristik. Pro každý kvantově-mechanický výpočet na bázi DFT je nejdůležitější volba zmíněného funkcionálu, který v sobě nese všechny neklasické příspěvky k totální energii, dále volba báze jedoelektronových vlnových funkcí umožňující matematický popis chování elektronů a rozložení elektronové hustoty a také volba algoritmu pro řešení soustavy Kohn-Shamových rovnic pro výpočet energie, sil a napětí ve studovaném systému. Správný výběr vhodné aproximace a bazových funkcí určuje přesnost prováděných výpočtů, zatímco volba algoritmu je rozhodující pro jejich efektivitu [36].

V dnešní době existuje mnoho aproximací výměnného a korelačního funkcionálu pro DFT, které poskytují výsledky odpovídající řešením úplné mnohačasticové Schrödingerovy rovnice. Aproximace lokální hustoty (LDA – Local Density Approximation) definuje výměnnou a korelační energii E_{xc} ve studovaném systému lokálně stejnou jako výměnnou a korelační energii homogenního elektronového plynu s odpovídající hustotou [39]. Zobecněná gradientová aproximace (GGA – Generalized Gradient Approximation) zahrnuje navíc i závislost E_{xc} na lokálním gradientu elektronové hustoty ve studovaném systému [40]. Tato aproximace se hodí zvláště pro magnetické materiály. Existuje i řada dalších pokročilých aproximací pro výměnný a korelační funkcionál využívaných převážně v molekulární chemii, které jsou však pro využití v materiálových vědách značně výpočetně náročné [36].

Z velkého množství dostupných bazových funkcí se pro materiálové vědy nejvíce hodí rovinné vlny popsané metodou projektovaných přidružených vln (PAW - Projector Augmented Waves), která v sobě spojuje přesnost metod

uvažujících úplný elektron-iontový potenciál a efektivitu pseudopotenciálových metod. Tato metoda využívá faktu, že pravou vlnovou funkci i pseudovlnovou funkci můžeme v blízkém okolí atomových jader vyjádřit jako lineární kombinaci parciálních vln se stejnými linearizačními koeficienty. Úplnou vlnovou funkci pak můžeme dostat jako součet pseudovlnové funkce a parciálních pravých vlnových funkcí v okolí atomového jádra, od kterých jsou odečteny parciální pseudovlnové funkce [41].



Obr. 12.: Vysvětlení vzniku vlnové funkce používané v metodě PAW na příkladu molekuly Cl_2 , kde je a) úplná vlnová funkce, b) pseudovlnová funkce, c) parciální pravá vlnová funkce d) parciální pseudovlnová funkce [41].

Je třeba poznamenat, že energie získaná pomocí DFT metod odpovídá pouze vnitřní energii systému v jeho základním stavu, tedy kinetické energii elektronů, energii jejich vzájemných interakcí a jejich interakcí s vnějším potenciálem, který je daný statickým rozložením atomových jader. Nenese tedy žádnou informaci o tlaku nebo teplotě systému, např. v podobě atomových vibrací, a proto musí být získané totální energie chápány jako energie při $T = 0 \text{ K}$ a $p = 0 \text{ Pa}$. Existují i pokročilé metody, které jsou schopné vliv tlaku a teploty zahrnout. Jejich použití však leží mimo rozsah této práce [36].

Všechny výše zmíněné metody a aproximace jsou implementovány do programového balíku VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [42], jenž byl použit i pro získání výsledků v rámci této práce. VASP je v dnešní době jedním z nejpoužívanějších programů pro výpočty elektronové struktury pevných látek díky jeho vysoké spolehlivosti a přesnosti. Mimo energie a rozložení elektronové hustoty studovaných systémů umožňuje získat i řadu dalších informací. Pro tuto práci je stěžejní možnost využití strukturních relaxací atomových pozic a mřížkových parametrů na základě znalosti meziatomových sil. To umožňuje automaticky najít takové parametry mřížky krystalových struktur, které odpovídají nejnižší možné totální energii studovaného látku [36].

8.1. Předpověď martenzitické transformační teploty pomocí výpočtů

Přestože totální energie získané z ab initio výpočtů odpovídají pouze teplotě při 0 K, je možné s jejich pomocí pro SMA přibližně odhadnout i teplotu martenzitické transformace T_M , respektive určit jestli po přidání dopujícího prvku bude T_M růst nebo klesat. Tento odhad lze provést na základě znalosti rozdílu energií struktury austenitu a nemodulovaného martenzitu, $E_A - E_{NM}$, protože čím větší je tento rozdíl tím více je třeba martenzit zahřát aby došlo k transformaci na austenit. Bude-li tedy po přidání dopujícího prvku rozdíl $E_A - E_{NM}$ růst, bude růst i T_M . Tento předpoklad byl potvrzen porovnáním experimentálních T_M s vypočtenými rozdíly energií [43].

Jinou možností jak odhadnout T_M z vlastností SMA při 0 K, je v případě Ni_2MnGa výpočet tetragonálního smykového modulu austenitu C' . Zde je vztah C' a T_M nepřímo úměrný, neboť menší odolnost austenitu vůči tetragonální deformaci usnadňuje transformaci do martenzitu a ta může nastat už při vyšších teplotách [35, 44].

8.2. Ab initio přístupy pro modelování dopování

V ab initio výpočtech existuje řada přístupů pro popis slitin vykazujících chemickou neuspořádanost vzniklou dopováním. Jednou z možností je využití metody exaktních muffin-tin orbitalů (EMTO – exact muffin-tin orbital) v kombinaci s aproximací koherentního potenciálů (CPA – coherent-potentials approximation) [45]. Tato metoda však neposkytuje přesný popis interakcí krátkého dosahu v okolí dopovaných atomů, ani neumožňuje relaxace atomárních pozic nebo parametrů mřížky založené na znalosti meziatomových sil. Tyto nedostatky mohou být zásadní ve složitých transformacích mřížky, jako je smyková deformace, která je podstatná pro pochopení procesu reorientace dvojčat ve MSM slitinách.

Přístupem, který zohledňuje výše uvedené nedostatky, je použití velkých superbuněk (SCA – super-cell approach) vytvořených opakováním několika základních krystalových buněk a substitucí jednoho nebo více atomů za dopující atomy. V tomto případě je velmi výhodné pro výpočet totální energie použít výše zmíněnou metodu PAW [41], jak bylo provedeno i v této práci. Nevýhodou tohoto přístupu je, že výpočetní superbunka obsahující dopovaný atom nevykazuje úplnou neuspořádanost kvůli periodickým okrajovým podmínkám. Navíc pouze některé koncentrace dopování je možné takto popsat a ty závisí na velikosti superbunky [46].

Poslední možností, jak popsat chemickou neuspořádanost je aproximace virtuálního krystalu [47]. Tato metoda nachází uplatnění u slitin, kde se konfigurace valenčních elektronů jednotlivých komponent liší právě o 1 elektron. Jak ukazují předchozí výpočty tato metoda v případě Ni_2MnGa úplně selhává [46].

8.3. Parametry výpočtů

Pro výpočty totálních energií popsaných v této práci byl použit programový balík VASP. Pro popis meziatomových interakcí byla použita v něm implementovaná metoda PAW. Pro výměnné a korelační energie byla použita aproximace GGA parametrizovaná Perdewem, Burkem a Ernzerhofem [40]. Nejmenší možná vzdálenost mezi **k**-body v Brillouinově zóně byla rovna $0,1 \text{ \AA}^{-1}$, což bylo zajištěno nastavením parametrem *KSPACING* = 0,1. Další použité nastavení bylo následující:

Tabulka 1.: Parametry výpočtu použité při tvorbě práce

ENCUT = 600	znamená, že nebyli použity rovinné vlny s větší energií než 600eV
PREC = Accurate	mění některá defaultní nastavení a tím zajišťuje vysokou přesnost výpočtu
ISPIN = 2	určuje, že bude probíhat výpočet magnetického materiálu
MAGMOM = 15*1 8*4 8*1 1*2 1*1	počáteční magnetické momenty na atomech v pořadí Ni, Mn, Ga, Cu, Co
ISMEAR = 1	určuje, že částečné zaplnění orbitalů v okolí Fermiho hladiny bylo popsáno Methfessel-Paxtonovou metodou prvního řádu
SIGMA = 0,02	velikost distribučního parametru (smearing) pro Methfessel-Paxtonovou metodou v eV
EDIFF = 1E-7	konvergenční parametr pro ukončení výpočtu totální energie v eV
Pro strukturní relaxace a hledání rovnovážných struktur jednotlivých fází byly dále použity následující parametry:	
EDIFFG = -1E-3	konvergenční parametr pro relaxaci, maximální síla působící mezi atomy v eV/Å,
IBRION = 1	určuje použití kvazi-Newtonova algoritmu pro minimalizaci sil
ISIF	= 2 – relaxace pozic atomů
	= 3 – relaxace pozic atomů a mřížkových parametrů
	= 7 – pouze objemová relaxace buňky

Parametry pro nastavení paralelizace se lišily podle výpočetních strojů a počtu použitých jader. Všechny ostatní parametry byly ponechány jako defaultní.

8.4. Použité počítačové clustery

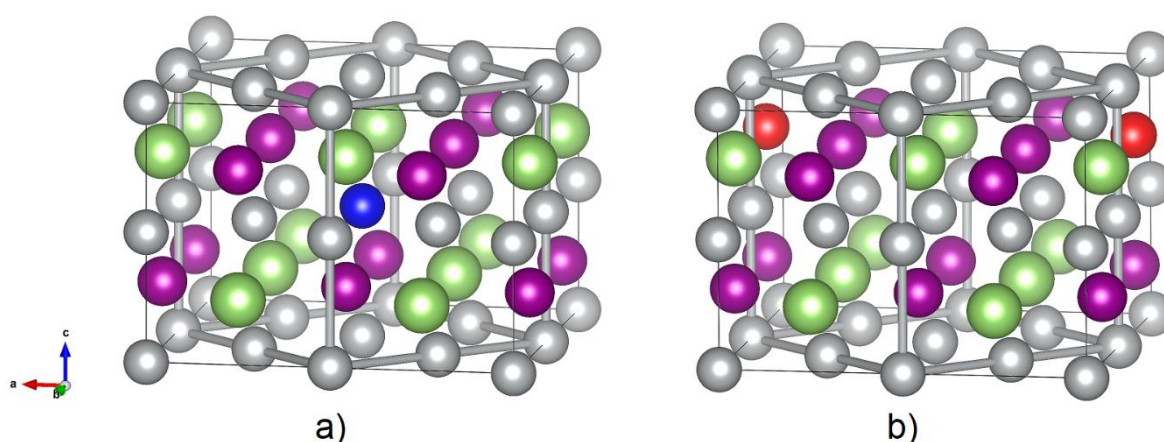
Pro provádění ab initio výpočtu byly v rámci této práce využity různé počítačové clustery v Brně, Jihlavě a Ostravě, které jsou bezplatně dostupné pro vědecký výzkum. Sdružení MetaCentrum (CERIT-SC/MU) provozuje clustery v Brně a Jihlavě. Pro tuto práci byl použit cluster HDC (Zapat) tvořený 109 uzly s 2x8 jádrovými procesory Intel E5-2670 2.6GHz, 128Gb RAM, 2x600 Gb hardisky. Další použité SGI stroje byly Ungu a Urga, každý tvořený 48x6 jádrovými procesory Intel Xeon E5-4617 2.9GHz, 6TB RAM, 72TB hrad disk [48]. Posledním clusterem je Salomon provozovaný organizací IT4Innovation v Ostravě. Salomon čítá 576 uzlů a celkovým počtem 24192 procesorů typu Intel Xeon E5-2680v3, 129TB RAM. Výpočetní čas v na klastru Salomon byl poskytnut v rámci projektu OPEN-8-28 „Computer modeling of intermartensitic transformations in Ni-Mn-Ga alloys“ [49].

9. Výsledky

V této práci jsou teoreticky studovány slitiny na bázi Ni_2MnGa dopované mědí a kobaltem. Měď se do slitin přidává, protože zvyšuje T_M , ale jejím negativním vlivem je zároveň mírně klesající T_C^A . Vliv dopování kobaltem je přesně opačný. Použití správného poměru obou prvků posune obě transformační teploty nad pokojovou teplotu. Ukázalo se, že při koncentraci 4 at. % obou dopujících prvků slitina navíc vykazuje 12 % MFIS v nemodulované fázi [31]. Pomocí ab initio metody EMT-CPA bylo nedávno prokázáno, že vliv obou dopujících prvků je nezávislý a hledaných vlastností může být dosaženo jejich vhodnou kombinací [27]. Úkolem dále popsaných výpočtu je prokázat, že stejných výsledku může být dosaženo i pomocí metody PAW, která se více hodí pro studium komplexnějších mřížkových transformací. V rámci této práce byla studována jednoduchá tetragonální deformace, protože výsledky můžou být snadno porovnány s dostupnými výsledky z metody EMT-CPA [46].

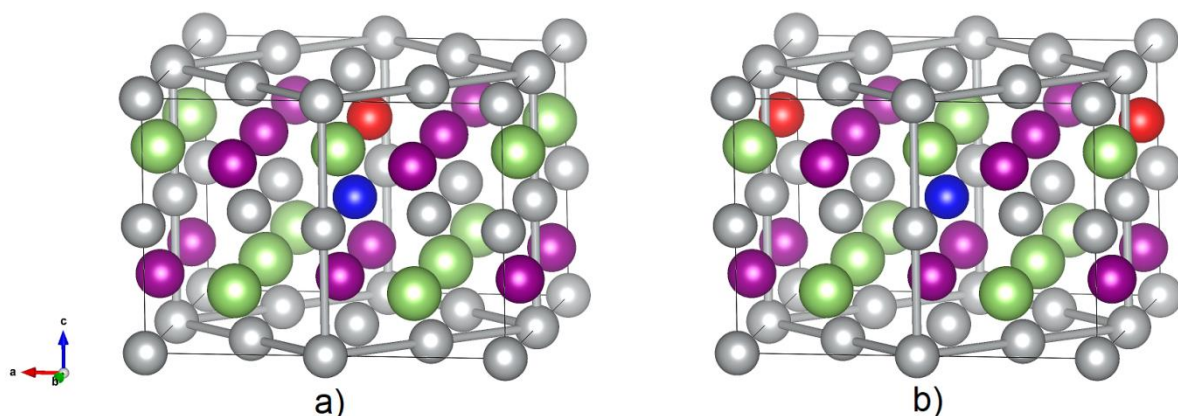
Austenitická struktura Ni_2MnGa bez dopování byla studována na 16 atomové základní buňce $L2_1$ Heuslerovy struktury čítající 8 atomů niklu, 4 atomy manganu a 4 atomy galia. Tato struktura byla dále tetragonálně deformována podél Bainovy tetragonální dráhy pro nalezení rovnovážné struktury NM martenzitu, jak lze vidět na obrázcích 7 a 8 d). Nedopovanou slitinu lze rovněž popsat stechiometrickým vzorcem $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$.

Slitina dopovaná kobaltem místo niklu byla popsána 32 atomovou superbuňkou. Buňku se 16 atomy nebylo možné použít z důvodu vysoké koncentrace dopujícího prvku, která by činila 6,25 at. %. To je příliš daleko od koncentrace 4 at. %, která vykazuje zajímavé vlastnosti. Použitá 32 atomová superbuňka čítající 15 atomů niklu, 8 atomů manganu, 8 atomů galia a zmíněný 1 atom kobaltu tedy odpovídá koncentraci 3,125 at. % Co a je zobrazena na obr. 13 a). Stechiometrický vzorec je $\text{Ni}_{46,875}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}\text{Co}_{3,125}$. Obdobně byla popsána i slitina se substitucí mědi místo galia. Použitím 32 atomová superbuňky složené z 16 atomů niklu, 8 atomů manganu, 7 atomů galia a 1 atomu mědi zobrazená na obr. 13 b). Stechiometrický vzorec je $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21,875}\text{Cu}_{3,125}$.



Obr. 13.: a) Struktura $\text{Ni}_{46,875}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}\text{Co}_{3,125}$, b) Struktura $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21,875}\text{Cu}_{3,125}$. Uvnitř superbuňky je vyznačena základní 16 atomová buňka $L2_1$ austenitu. Přidaný červený atom mědi je zobrazen dvakrát, kvůli periodickému opakování buňky.

V této práci je zahrnuto i dopování oběma prvky současně. Opět byla použita 32 atomová superbuňka, kde ale substituované atomy mohou zaujmout dvě vůči sobě rozdílné pozice, jak je zobrazeno na obr. 14. U sousedních poloh atomů je jejich vzdálenost 2,5 Å (obr. 14 a). U vzdálenějšího uspořádání činí tato hodnota 4,8 Å (obr. 14 b). Složení buňky ale vždy odpovídá 15 atomům niklu, 8 atomům manganu, 7 atomům galia a po jednom atomu mědi a kobaltu. Stechiometrické složení slitiny je $\text{Ni}_{46,875}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21,875}\text{Co}_{3,125}\text{Cu}_{3,125}$, což je blízko experimentálně studované slitině $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{22}\text{Ga}_{22}\text{Co}_4\text{Cu}_4$ [28].



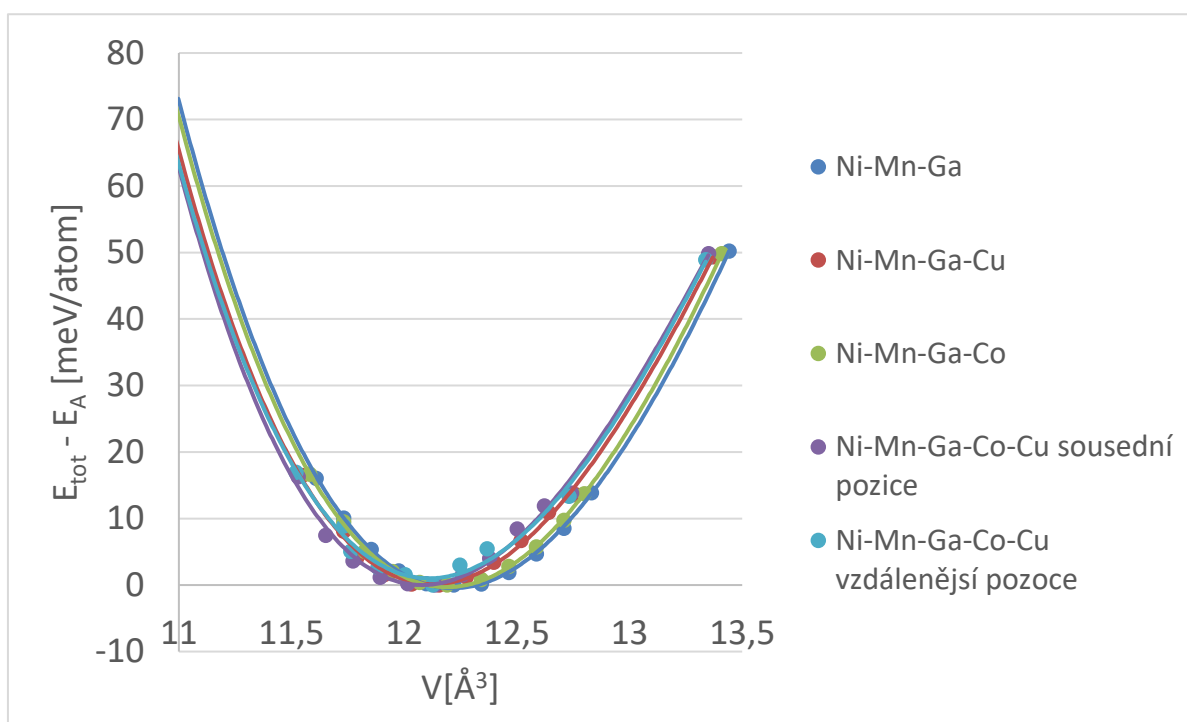
Obr. 14.: Struktury $Ni_{46,875}Mn_{25}Ga_{21,875}Co_{3,125}Cu_{3,125}$ pro a) sousední a b) vzdálenější pozice.

Substitucí atomu základní mřížky za jiný atom dochází k distorzi mřížky a následně i změně objemu celé buňky. Atomy mědi a kobaltu budou tedy mít různý vliv na objem mřížky slitiny Ni_2MnGa . Zjištění správného objemu jednotlivých fází austenitu a martenzitu je zcela stěžejní pro výpočet co nejpřesnějšího rozdílu energií mezi jednotlivými fázemi pro předpověď T_M . Ab initio výpočty s pomocí metody EMTO-CPA bylo zjištěno, že při dopování dochází k lineárnímu poklesu atomárního objemu austenitické fáze s rostoucí koncentrací dopujícího prvku [27]. Při dopování více prvků je pokles výraznější, nicméně stále lineární. Atomárního objemu austenitu V_A tedy můžeme vyjádřit rovnicí:

$$Rov. 1: V_A = V_{0A} - 0,0092x - 0,0155y - 0,0207z,$$

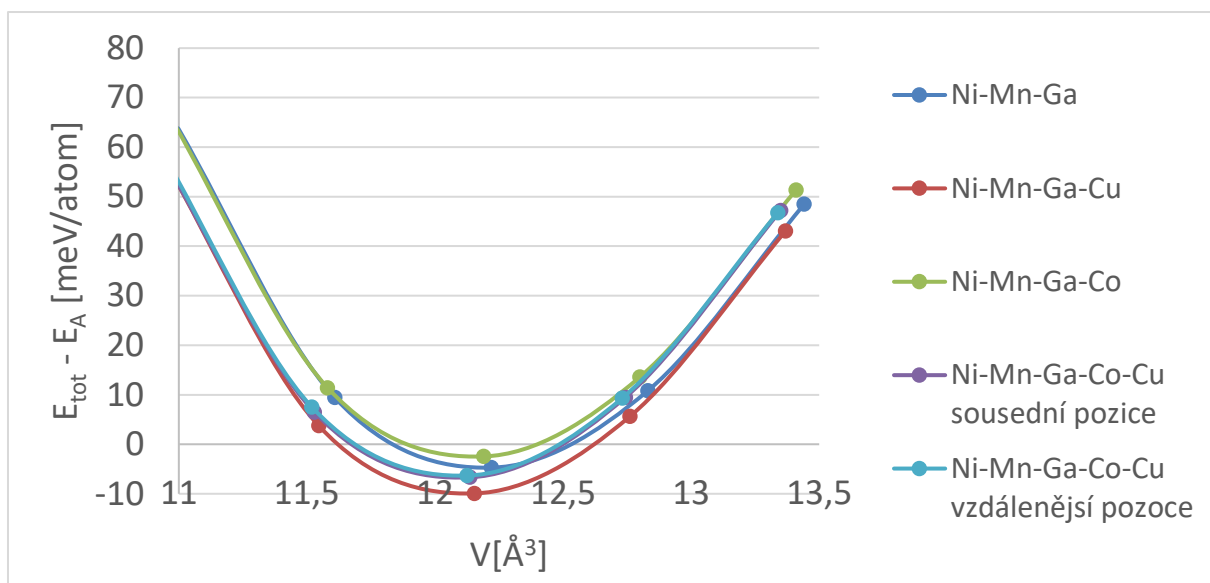
kde V_{0A} je atomární objem Ni_2MnGa bez dopování, x je koncentrace kobaltu v niklové podmřížce, y je koncentrace mědi přidané místo manganu a z je koncentrace mědi nahrazující galium [27]. Tato rovnice ovšem nezohledňuje lokální distorzi mřížky v okolí dopujícího atomu, což je typické pro metodu EMTO-CPA.

Aby bylo možné postihnout i tento efekt byla v této práci použita metoda PAW. Na obr. 15 jsou zobrazeny energie austenitu jako funkce atomárního objemu pro slitiny s obsahem dopujících prvků 3,125 at. %. Hodnoty rovnovážných objemů austenitu V_A získané proložení vypočtených hodnot polynomicou funkcí 3. řádu jsou uvedeny v tab. 2. Jak je vidět, změna objemu i zde vykazuje lineární charakter a uvedená rovnice tedy přibližně platí i pro výsledky získané metodou PAW. Vliv kobaltu na objem buňky je tedy opět výrazně menší než vliv mědi.



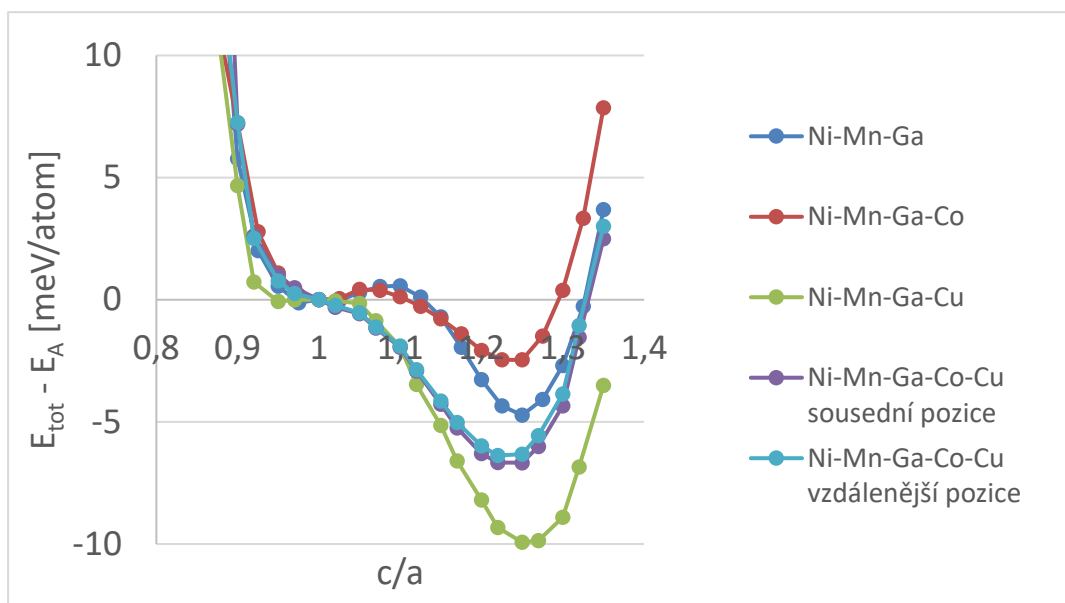
Obr. 15.: Vliv dopování na změnu rovnovážného atomárního objemu austenitu. Body ukazují spočtené hodnoty energií, plné křivky odpovídají proložení bodů polynomem 3 řádu.

U NM martenzitu je změna rovnovážného objemu V_{NM} menší než u austenitu, avšak chování již nevykazuje lineární charakter. Největší odchylka od lineárního chování byla pozorována u dopování kobaltem, kdy redukce objemu není zdaleka tak výrazná jako v případě austenitu. Data zobrazená na obr. 16 ale odpovídají tetragonální buňce s $c/a = 1,25$. Rovnovážné c/a se ale pro jednotlivé typy dopování může lišit, jak bude ukázáno dále. Důležité je, že se rovnovážný objem austenitu a martenzitu liší jenom minimálně a proto je možné v následujícím kroku počítat tetragonální deformační dráhy při konstantním objemu a to při rovnovážném objemu austenitu V_A .



Obr. 16.: Vliv dopování na změnu objemu a energii tetragonální struktury s $c/a = 1.25$. Body ukazují spočtené hodnoty energií, což nemusí přesně odpovídat rovnovážné hodnotě c/a .

V předchozích odstavcích bylo popsáno, jak se mění atomární objemy slitin při dopování. Dále nás zajímá, jak se mění totální energie, pokud budeme strukturu tetragonálně deformovat, což odpovídá Bainově transformační dráze s austenitem pro $c/a = 1$ s tím rozdílem, že pro $c/a = \sqrt{2}$ již nedostaneme strukturu s vyšší symetrií. Globální minimum odpovídající NM martenzitu by se mělo nacházet při $c/a < \sqrt{2}$. Jak již bylo uvedeno dříve, z rozdílu energií mezi lokálním minimem austenitu a globálním minimem NM martenzitu můžeme předpovědět změnu T_M po přidání dopujících prvků. Spočtené totální energie jako funkce tetragonálního poměru c/a pro všechny studované typy dopování jsou zobrazeny na obr. 17. Totální energie jsou vždy vztaženy k energii austenitu daného složení.



Obr. 17.: Totální energie získané metodou PAW jako funkce tetragonální deformace vztažené k totální energii austenitu pro různé složení slitiny s koncentrací dopujícího prvku 3,125 at. %.

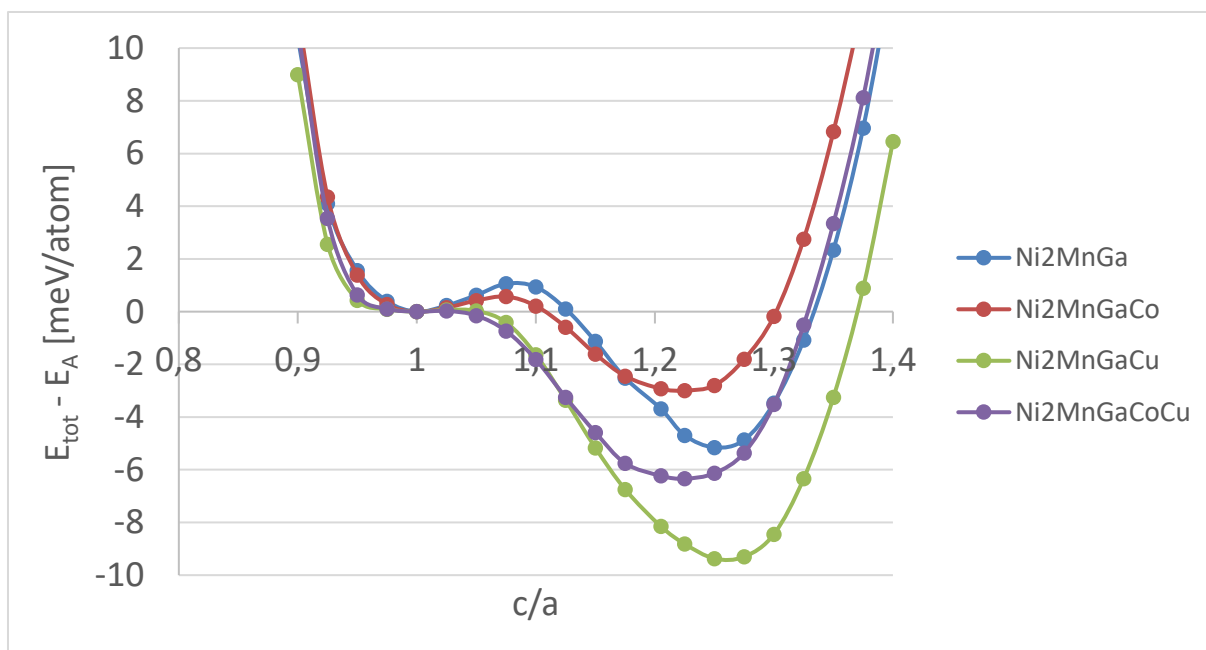
NM martenzit čisté slitiny Ni_2MnGa vykazuje $c/a = 1,2562$ a energetickým rozdílem mezi austenitem a martenzitem $E_A - E_M = 4,7243$ meV/atom. Přidání mědi značně zvýší tento energetický rozdíl na hodnotu $E_A - E_{NM} = 9,92$ meV/atom. Tetragonální poměr nemodulovaného martenzitu zůstává přibližně stejný na hodnotě $c/a = 1,2578$. Přidání mědi místo galia by tedy silně zvedlo T_M , což odpovídá i experimentálním výsledkům. Jak ale bylo zmíněno, má také nepříznivé účinky. Při použití kobaltu místo niklu klesne rozdíl energií na hodnotu $E_A - E_M = 2,4634$ meV/atom a klesne i tetragonalita NM martenzitu neboť rovnovážné $c/a = 1,2342$. Samotné dopování kobaltem je tedy spíše nevhodné kvůli zmenšení energetického rozdílu pod hodnotu čisté slitiny, a tím i T_M , jak ukazují i experimentální data. Ovlivňuje ale vhodným způsobem T_C .

Vhodných vlastností tedy může být dosaženo společným dopováním mědi místo galia a kobaltem za nikl. Při dopování oběma prvky o stejné koncentraci 3,125 at. % došlo k nárůstu $E_A - E_M$ na hodnotu $\sim 6,5$ meV/atom. Nárůst není tak velký, jako kdyby byla použita pouze měď, což je právě důsledek přítomnosti kobaltu. Jeho vliv ale není tak silný, aby působení mědi zvrátil úplně. Toho lze tedy využít pro zvýšení T_M přidáním mědi, zatímco kobalt zvyšuje T_C . Obě studované slitiny s tímto složením se chovají velice podobně, ale vliv dopování je poněkud silnější pro slitinu kde dopující atomy obsazují sousední pozice. Pokud ale spolu porovnáme totální energie obou konfigurací NM martenzitu, zjistíme, že slitina, kde dopující atomy obsazují vzdálenější pozice je o $1,36$ meV/atom energeticky výhodnější. Obě konfigurace také vykazují snížení parametru c/a na hodnotu 1,235, což odpovídá hodnotě pro dopování pouze kobaltem. V tabulce 2. můžeme vidět shrnutí výsledků pro metodu PAW.

Tabulka 2.: První sloupec ukazuje atomární objem austenitické fáze pro jednotlivá dopování. Dále je uveden rovnovážný tetragonální poměr c/a fáze nemodulovaného martenzitu. Poslední sloupec vyjadřuje rozdíl energií mezi austenitem a nemodulovaným martenzitem.

	$V_A [\text{\AA}^3/\text{atom}]$	c/a_{NM}	$E_A - E_{\text{NM}} [\text{meV}/\text{atom}]$
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$	12,21962	1,2562	4,7243
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21,875}\text{Cu}_{3,125}$	12,1537	1,2578	9,9262
$\text{Ni}_{46,875}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}\text{Co}_{3,125}$	12,1903	1,2342	2,4634
$\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{22}\text{Ga}_{22}\text{Co}_4\text{Cu}_4$ sousední pozice	12,1363	1,2349	6,6721
$\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{22}\text{Ga}_{22}\text{Co}_4\text{Cu}_4$ vzdálenější pozice	12,1255	1,2346	6,3221

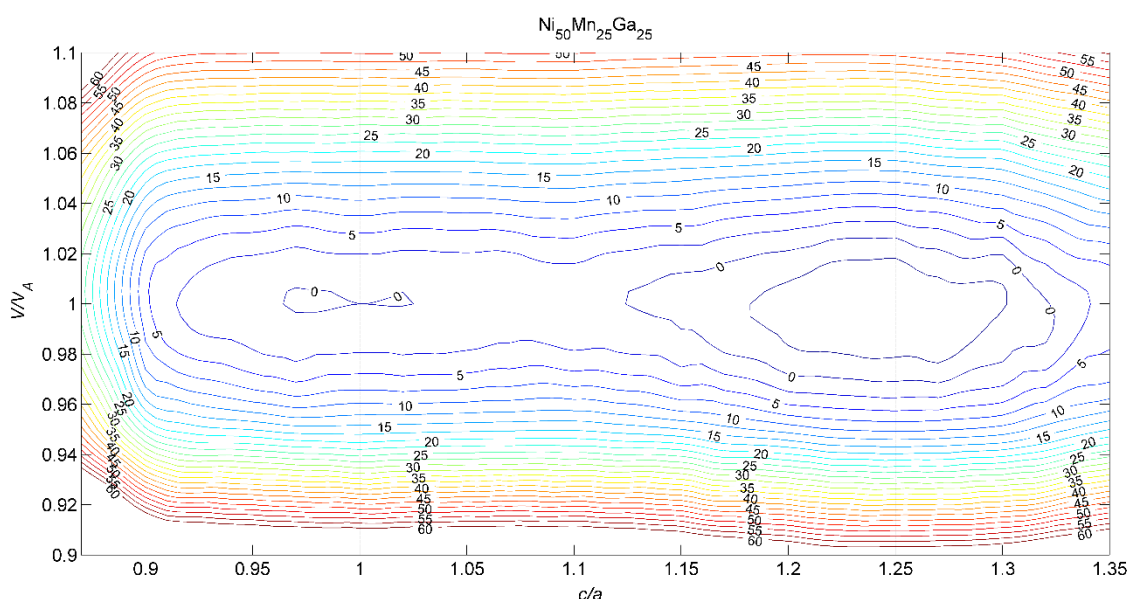
Jak lze vidět na obr. 19, výsledky získané metodou EMT-CPA [36] korespondují s výsledky získanými metodou PAW použitou v této práci. Průběhy tetragonálních deformací všech dopovaných slitin vykazují téměř totožné rozdíly energií mezi austenitem a nemodulovaným martenzitem. Obdobně se chovají i rovnovážné parametry c/a nemodulovaného martenzitu. Obě metody tedy poskytují shodné výsledky je možné je spolu při výpočtech kombinovat.



Obr. 19.: Totální energie získané metodou EMT-CPA jako funkce tetragonální deformace vztahované k totální energii austenitu pro různé složení slitiny s koncentrací dopujícího prvku 3,125 at. % [46].

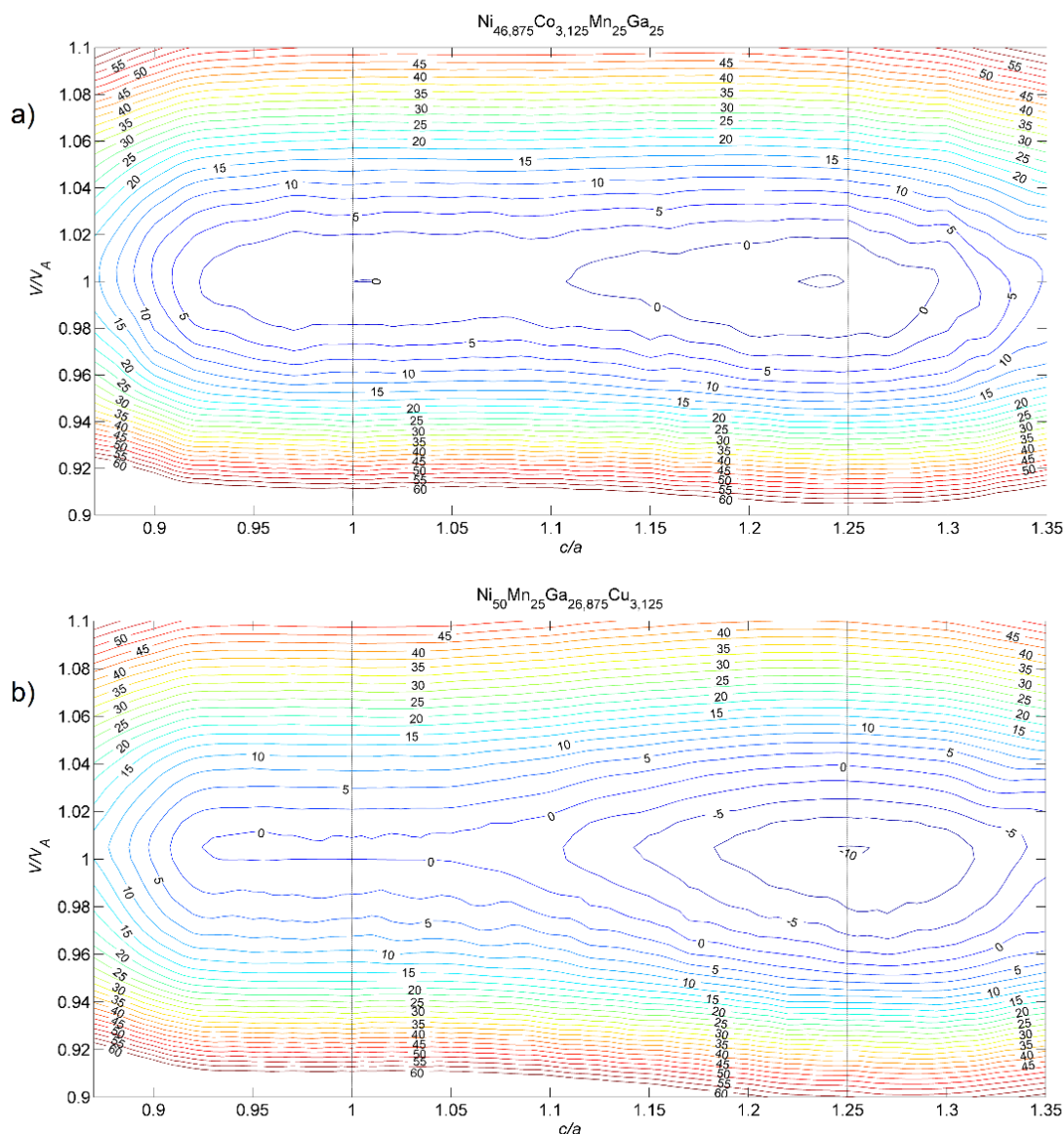
Poledním výsledkem této práce jsou vrstevnicové grafy totálních energií jako funkce objemu a tetragonální deformace stejná složení slitin, která byla studována v předchozí části práce. Objem je zde vyjádřen relativně jako poměr skutečného objemu V a rovnovážného objemu austenitu V_A . Křivky na obr. 18 tedy odpovídají $V/V_A = 1$. Pro sestrojení vrstevnicových grafů byl pro každou slitinu proveden výpočet energie podél tetragonální dráhy pro celkem pět různých objemů při 90 %, 95 %, 100 %, 105 % a 110 % objemu rovnovážného. Výsledky pro všechny studované slitiny (obr. 20 - 22) potvrzují, že při transformaci mezi jednotlivými fázemi nedochází k výrazným objemovým změnám. Ve studovaných systémech se také nevyskytují ve slitinách další nečekaná energetická minima, která by odpovídala novým fázím.

Martenzitická fáze nedopované slitiny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ skutečně vykazuje globální minimum totální energie pro $V/V_A \approx 1$ a $c/a \approx 1,25$. Lokální minimum odpovídající austenitu se nachází při $c/a = 1$. Na obr. 20 je také vidět sedlový bod při $c/a \approx 1,1$ odpovídající energetické bariéře mezi fázemi austenitu a NM martenzitu.



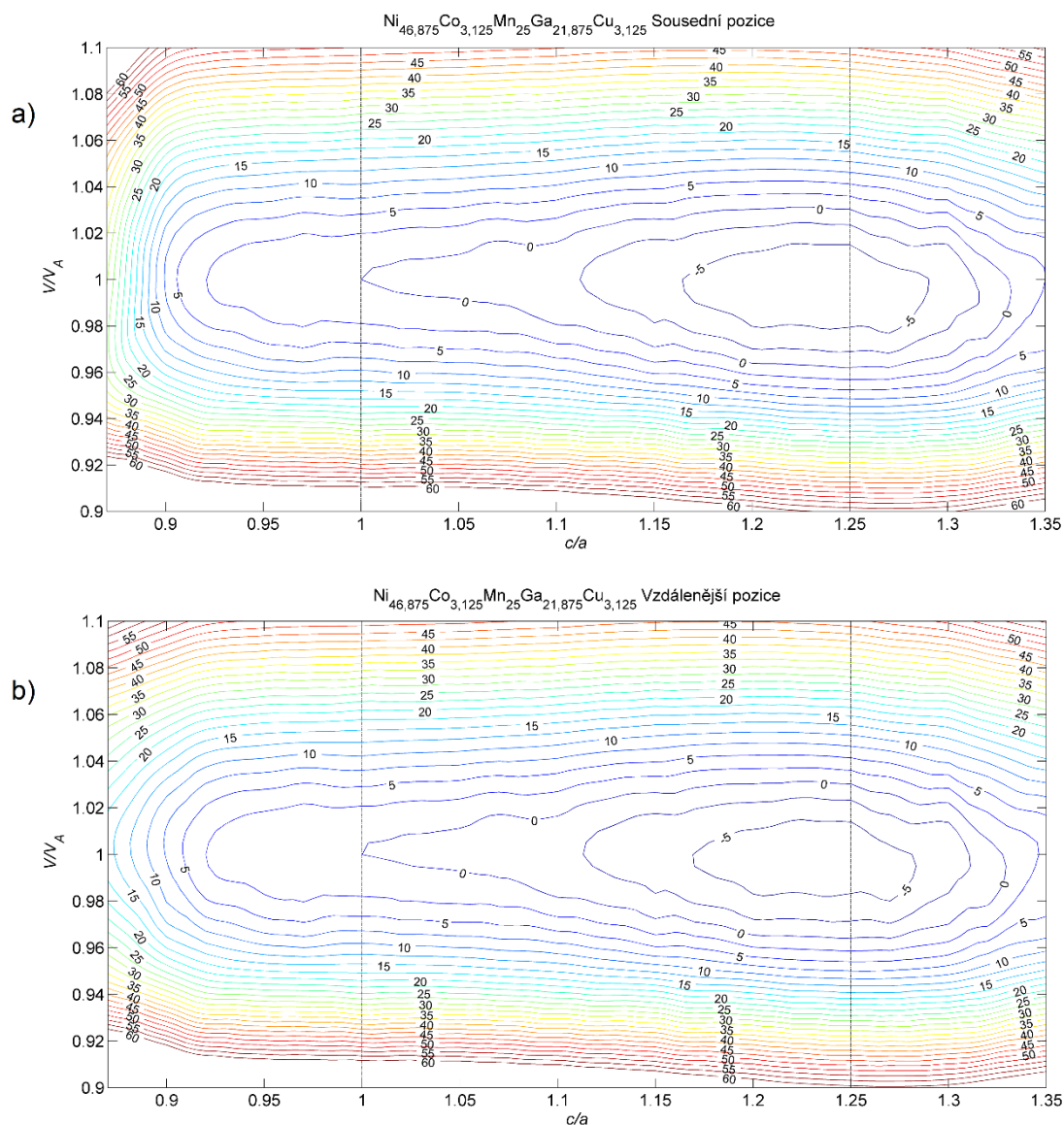
Obr. 20.: Vrstevnicový graf totálních energií vztažených k energii austenitu jako funkce tetragonální deformace a objemu pro slitinu Ni_2MnGa .

Vrstevnicový graf pro slitinu dopovanou kobaltem (obr. 21 a) vykazuje výrazně mělké globální minimum pro NM martenzit než nedopovaná slitina, jak bylo zmíněno dříve. Toto minimum také leží při menším c/a než u slitiny bez dopování. Jiné výraznější rozdíly se zde nevyskytují. Jinak je tomu pro slitinu dopovanou mědí, kde vrstevnicový graf vykazuje výrazně hlubší globální minimum (obr. 21 b). Z obr. 21 b) je rovněž patrné že pro c/a v intervalu $0,95 - 1,05$ zůstává energie téměř konstantní a pro větší c/a dále klesá směrem k NM martenzitu. Chybí zde tedy úplně sedlový bod odpovídající transformační bariéře.



Obr. 21.: Vrstevnicové grafy totálních energií vztahených k energii austenitu jako funkce tetragonální deformace a objemu pro a) dopování Co b) dopování Cu.

Vrstevnicové grafy pro dopování oběma prvky současně jsou si velice podobné, a vliv vnitřního uspořádání má tedy na vlastnosti slitiny minimální vliv. V porovnání s předchozími vrstevnicovými grafy globální minima NM martenzitu nyní vykazují vyšší energii než při dopování pouze mědi, ale o něco níže než pro nedopovanou slitinu. Poloha minima je také posunuta k menšímu c/a . Austenit při $c/a = 1$ nyní nevykazuje minimum, ale totální energie v této oblasti pozvolně klesá s rostoucím c/a . To je způsobeno snížením symetrie struktury $L2_1$ v důsledku přítomnosti dvou dopujících prvků.



Obr. 22.: Vrstevnicový grafy totálních energií vztažených k energii austenitu jako funkce tetragonální deformace a objemu pro a) dopování Co a Cu v bližších pozicích b) dopování Co a Cu ve vzdálenějších pozicích.

10. Závěr

Teoretickým studiem slitiny Ni_2MnGa s pomocí ab initio výpočtů elektronové struktury bylo zjištěno, jak lze ovlivnit chování totální energie podél tetragonální transformační dráhy dopováním různými prvky. Při dopování mědí místo galia dochází k růstu rozdílu totálních energií mezi fázemi kubického austenitu a tetragonálního nemodulovaného martenzitu. Dopování kobaltem místo niklu má přesně opačný vliv zmíněný rozdíl energií neboť ten klesá. Z těchto rozdílů totálních energií lze předpovědět změny martenzitické transformační teploty T_M , kdy při dopování mědí lze očekávat růst T_M , zatímco při dopování kobaltem lze očekávat pokles T_M . Tato předpověď se shoduje i s dostupnými experimentálními daty.

Při dopování oběma prvky současně dochází ke kombinaci obou efektů s tím, že vliv mědi je silnější. Rozdíl energií mezi austenitem a martenzitem se tedy bude zvyšovat, pokud bude koncentrace obou dopujících prvků stejná. Lze tedy očekávat, že i v tomto případě T_M poroste, i když mírněji. Tohoto jevu se využívá ve slitině $\text{Ni}_{46,875}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21,875}\text{Co}_{3,125}\text{Cu}_{3,125}$, kde kobalt kompenzuje pokles Curieho teploty způsobený přidáním mědi, při zachování růstu T_M . Vzniká tedy kvinární slitina s dostatečně vysokou martenzitickou transformační teplotou i Curieho teplotou. Dále bylo prokázáno, že vzájemná vzdálenost a uspořádání atomů dopujících prvků v krystalové struktuře má na vlastnosti slitiny minimální vliv.

Porovnáním výsledků této práce získaných pomocí metody PAW s použitím velkých superbuněk a dříve publikovaných výsledků získaných pomocí metody EMTO-CPA ukazuje, že obě metody poskytují shodné výsledky. Z toho plyne, že interakce na krátkou vzdálenost a lokální distorze okolo dopujícího atomu hraje jen malý vliv při dopování ve slitině Ni_2MnGa . Tato skutečnost umožňuje použít levnou a rychlou metodu EMTO-CPA pro hledání vhodných kombinací dopujících prvků poskytujících hledané vlastnosti. Vybrané slitiny poté mohou být dále studovány přesnější ale časově náročnější metodou PAW.

Seznam použitých zdrojů:

- [1] PTÁČEK, L. *Nauka o materiálu I*. 2003. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2003. ISBN 8072042831.
- [2] TILLEY, R. J. D. *Understanding solids: the science of materials. 2nd edition*. Noida: Thomson Digital, 2013. ISBN 9781118423462.
- [3] PÍŠEK, F., M. CENEK a P. RYŠ. *Nauka o materiálu*. 1957. Praha: Nakl. Československé akademie věd, 1957, (sv. 1). 1. vyd.
- [4] PORTER, D. A., K. E. EASTERLING. a M.Y.SHERIF. *Phase Transformations in Metals and Alloys. Third Edition*. London [u.a.]: CRC Press, 2009. ISBN 0412450305.
- [5] VODÁREK, V. *FÁZOVÉ PŘEMĚNY: studijní opora*. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3376-7. Dostupné také z: 1url.cz/KtT1Q
- [6] PORTELLA, P.D. a R. HELMERICH. Adolf Martens and his contribution to materials engineering. *Engineering Failure Analysis*. 2014, **43**, s. 2-10. ISSN 13506307.
- [7] HECZKO, O. Magnetic shape memory effect and highly mobile twin boundaries. *Materials Science and Technology*. Taylor & Francis, **30**(13), s. 1559-1578. DOI: 10.1179/1743284714Y.00000000599. ISSN 02670836.
- [8] Slitiny s tvarovou pamětí. *Wikipedie* [online]. USA: Creative Commons, 2016 [cit. 2017-05-14]. Dostupné z: 1url.cz/7tT67
- [9] Falcioni, J. G. "Shape Memory Alloys." *Mechanical Engineering*. 1992
- [10] Kauffman, G. a I. Mayo. "Memory Metal." *Chem Matters*. 1993
- [11] MOHD JANI, J., M. LEARY, A. SUBIC a M. A. GIBSON. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials & Design (1980-2015)*. 2014, **56**, s. 1078-1113. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.084>. ISSN 02613069.
- [12] KOPECKÝ, V. *Hranice dvoučatění v modulovaném 10M martenzitu slitiny Ni-Mn-Ga*. Praha, 2016. Diplomová práce. České vysoké učení technické v Praze. Vedoucí práce Mgr. Ing. Heczko Oleg, Dr.
- [13] JOSIEK, R. Paměťové materiály. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 31 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Eva Novotná, Ph.D., Paed IGIP.
- [14] Rogers, C. "Intelligent Materials." *Scientific American*. Sept. 1995, s. 154-157.

- [15] VEŘTÁT, P. *Studium martenzitické transformace v Ni-Mn-Ga a podobných Heuslerových slitinách*. Praha, 2016. Diplomová práce. České vysoké učení technické v Praze. Vedoucí práce Ing. Jan Drahokoupil, Ph.D.
- [16] CALLISTER, W. D. a David G. RETHWISCH. *Materials science and engineering: an introduction*. 9th edition. ISBN 9781118324578.
- [17] HUANG, X. a Y. LIU. Effect of annealing on the transformation behavior and superelasticity of NiTi shape memory alloy. *Scripta Materialia*. 2001, s. 153-160. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)01005-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01005-3). ISSN 13596462. Dostupné také z: 1url.cz/PtT8o
- [18] SIEWERT, M., M. E. GRUNER, A. DANNENBERG, et al. Designing shape-memory Heusler alloys from first-principles. *Applied Physics Letters* [online]. 2011, [cit. 2017-05-02]. DOI: 10.1063/1.3655905. ISSN 00036951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3655905>
- [19] HEUSLER, F. a E. TAKE. The nature of the Heusler alloys. *Transactions of the Faraday Society*. The Royal Society of Chemistry, 1912, **8**(October), s. 169-184. DOI: 10.1039/TF9120800169. ISSN 00147672.
- [20] WEBSTER, P. J. a K. R. A. ZIEBECK. *Crystallographic structure*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1988, s. 75-79. DOI: 10.1007/10353201_12. ISBN 9783540477983.
- [21] HEUSLER, *Quantum Nano-Scale Magnetism Team* [online]. Tokio: University of Tokio [cit. 2017-05-14]. Dostupné z: 1url.cz/wtT8B
- [22] GILLEßEN, M. a R. DRONSKOWSKI. A combinatorial study of full Heusler alloys by first-principles computational methods. *Journal of Computational Chemistry* [online]. 2009, **30**(8), s. 1290-1299 [cit. 2017-05-14]. DOI: 10.1002/jcc.21152. ISSN 01928651.
- [23] GRAF, T., C. FELSER a S. S. P. PARKIN. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry*. 2011, **39**(1), 1-50. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001>. ISSN 00796786.
- [24] WEBSTER, P. J., K. R. A. ZIEBECK, S. L. TOWN a M. S. PEAK. Magnetic order and phase transformation in Ni₂MnGa. *Philosophical Magazine Part B*. Taylor & Francis, 1984/03/01, **49**(3), s. 295-310. DOI: 10.1080/13642817408246515. ISSN 13642812.
- [25] MURRAY, S. J., M. MARIONI, S. M. ALLEN, R. C. O'HANDLEY a T. A. LOGRASSO. 6% magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic Ni-Mn-Ga. *Applied Physics Letters*. American Institute of Physics, 2000/08/02, **77**(6), s. 886-888. DOI: 10.1063/1.1306635. ISSN 00036951. Dostupné také z: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1306635>

- [26] SOZINOV, A., A. A. LIKHACHEV, N. LANSKA a K. ULLAKKO. Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase. *Applied Physics Letters*. American Institute of Physics, 2002/03/04, **80**(10), 1746-1748. DOI: 10.1063/1.1458075. ISSN 00036951.
- [27] ZELENÝ, M., A. SOZINOV, L. STRAKA, T. BJÖRKMAN a R. M. NIEMINEN. First-principles study of Co- and Cu-doped Ni₂MnGa along the tetragonal deformation path. *Physical Review B* [online]. 2014, **89**(18), - [cit. 2017-05-14]. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.184103. ISSN 10980121.
- [28] LANSKA, N., O. SÖDERBERG, A. SOZINOV, Y. GE, K. ULLAKKO a V. K. LINDROOS. Composition and temperature dependence of the crystal structure of Ni-Mn-Ga alloys. *Journal of Applied Physics*. American Institute of Physics, 2004/06/04, **95**(12), 8074-8078. DOI: 10.1063/1.1748860. ISSN 00218979.
- [29] ZELENÝ, M., L. STRAKA, A. SOZINOV a O. HECZKO. Ab initio prediction of stable nanotwin double layers and 4O structure in Ni₂MnGa. *Physical Review B*. American Physical Society, 2016, **94**(22), Dostupné také z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.224108>
- [30] DUTTA, B., A. ÇAKIR, C. GIACOBBE, A. AL-ZUBI, T. HICKEL, M. ACET a J. NEUGEBAUER. Ab initio Prediction of Martensitic and Intermartensitic Phase Boundaries in Ni-Mn-Ga. *Physical Review Letters* [online]. 2016, **116**(2), - [cit. 2017-05-14]. DOI: 10.1103/PhysRevLett.116.025503. ISSN 00319007.
- [31] SOZINOV, A., N. LANSKA, A. SOROKA a W. ZOU. 12% magnetic field-induced strain in Ni-Mn-Ga-based non-modulated martensite. *Applied Physics Letters*. American Institute of Physics, 2013/01/14, **102**(2), 021902. DOI: 10.1063/1.4775677. ISSN 00036951.
- [32] JIANG, Ch., J. WANG, P. LI, A. JIA a H. XU. Search for transformation from paramagnetic martensite to ferromagnetic austenite: NiMnGaCu alloys. *Applied Physics Letters* [online]. 2009, **95**(1), [cit. 2017-05-14]. DOI: 10.1063/1.3155199. ISSN 00036951.
- [33] GLAVATSKYY, I., N. GLAVATSKA, A. DOBRINSKY, J.-U. HOFFMANN, O. SÖDERBERG a S.-P. HANNULA. Crystal structure and high-temperature magnetoplasticity in the new Ni-Mn-Ga-Cu magnetic shape memory alloys. *Scripta Materialia* [online]. 2007, **56**(7), s. 565-568 [cit. 2017-05-14]. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2006.12.019. ISSN 13596462.
- [34] SOTO-PARRA, D.E., X. MOYA, L. MAÑOSA, et al. Fe and Co selective substitution in Ni₂MnGa: Effect of magnetism on relative phase stability. *Philosophical Magazine* [online]. 2010, **90**(20), s. 2771-2792 [cit. 2017-05-14]. DOI: 10.1080/14786431003745393. ISSN 14786435.

- [35] LI, Ch.- M., H.-B. LUO, Q.-M. HU, R. YANG, B. JOHANSSON a L. VITOS. Site preference and elastic properties of Fe-, Co-, and Cu-doped Ni₂MnGa shape memory alloys from first principles. *Physical Review B*. American Physical Society, 2011, **84**(2), Dostupné také z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.024206>
- [36] HAFNER, J. Materials simulations using VASP—a quantum perspective to materials science. *Computer Physics Communications*. 2007, **177**(1–2), s. 6-13. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2007.02.045>. ISSN 00104655.
- [37] HOHENBERG, P. a W. KOHN. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*. American Physical Society, 1964, **136**(3B). Dostupné také z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [38] KOHN, W. a L. J. SHAM. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*., 1965, Dostupné také z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [39] CEPERLEY, D. M. a B. J. ALDER. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Physical Review Letters*. American Physical Society, 1980, **45**(7), s. 566-569. Dostupné také z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566>
- [40] PERDEW, J. P., K. BURKE a M. ERNZERHOF. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*. American Physical Society, 1996, **77**(18), s. 3865-3868. Dostupné také z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [41] BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*. American Physical Society, 1994, **50**(24), 17953-17979. Dostupné také z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>
- [42] KRESSE, G. a J. FURTHMÜLLER. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*. American Physical Society, 1996, **54**(16), s. 11169-11186. Dostupné také z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169>
- [43] CHEN, Jie, Yan LI, Jiaxiang SHANG a Huibin XU. First principles calculations on martensitic transformation and phase instability of Ni–Mn–Ga high temperature shape memory alloys. *Applied Physics Letters*. American Institute of Physics, 2006/12/04, **89**(23), 231921. DOI: 10.1063/1.2402891. ISSN 00036951.
- [44] OTSUKA, K. a X. REN. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. *Progress in Materials Science*. 2005, **50**(5), 511-678. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.10.001>. ISSN 00796425.
- [45] VITOS, L. *Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers* [online]. London: Springer London, 2007 [cit. 2017-05-22]. ISBN 9781846289507.

- [46] ZELENÝ, M. a I. DLOUHÝ. Different Ab Initio Approaches for Doping Descriptions: Tetragonal Deformation of Ni-Mn-Ga Alloys: Tetragonal Deformation of Ni-Mn-Ga Alloys. *Solid State Phenomena*. Trans Tech Publications, 2017, s. 37-40. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.258.37. ISSN 16629779. Dostupné také z: <http://www.scientific.net/SSP.258.37>
- [47] BELLAICHE, L. a D. VANDERBILT. Virtual crystal approximation revisited: Application to dielectric and piezoelectric properties of perovskites. *Physical Review B*. American Physical Society, 2000, **61**(12), s. 7877-7882. Dostupné také z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.7877>
- [48] MetaCentrum: VIRTUAL ORGANIZATION. *MetaCentrum* [online]. 2009 [cit. 2017-05-24]. Dostupné z: <https://metavo.metacentrum.cz/>
- [49] IT4 Inovations: Národní superpočítačové centrum. *IT4 Inovations* [online]. Ostrava, 2013 [cit. 2017-05-24]. Dostupné z: <http://www.it4i.cz/>

Seznam použitých zkratk a symbolů:

<i>Značka</i>	<i>Jednotka</i>	<i>Název</i>
A_s	[K]	Austenit start
A_f	[K]	Austenit finish
M_s	[K]	Martenzit start
M_f	[K]	Martenzit finish
c/a	[-]	tetragonalita mřížky
e/a	[-]	Koncentrace valenčních elektronů na atom
T_M	[K]	Průměrná martenzitická transformační teplota
T_C^A	[K]	Currieho teplota austenitu
T_C^M	[K]	Currieho teplota martenzitu
T_{IM}	[K]	Intermartenzitická transformační teplota
E_{XC}	[eV]	Výměná a korelační energie
V	[Å ³ /atom]	Atomární objem
V_A	[Å ³ /atom]	Atomární objem austenitu
E_A	[meV/atom]	Energie austenitu na atom
E_M	[meV/atom]	Energie NM martenzitu na atom

ZKRATKA	ANGLICKÝ NÁZEV	ČESKÝ NÁZEV
ARA		Anizoternický rozpad austenitu
BCC	Body centered cubic	Prostorově středěná mřížka kubická
FCC	Face centered cubic	Plošně středěná mřížka kubická
SMA	Shape memory alloys	Slitiny s tvarovou pamětí
MSM	Magnetic shape memory	Magnetická tvarová paměť
MFIS	Magnetic field-induced strain	Magnetickým polem vyvolaná deformace
MIR	Magnetically induced reorientation	Magneticky vyvolaná reorientace
MIM	Magnetic induced martensite	Magneticky vyvolaný martenzit
MIA	Magnetic induced austenite	Magneticky vyvolaný austenit
L2₁	Cubic Heusler structure	Kubická Heuslerova struktura
L1₀	Tetragonal Heusler structure	Tetragonální Heuslerova struktura
NM	Nonmodulated martensite	Nemodulovaný martenzit
PA	Paramagnetic austenite	Paramagnetický austenit
FA	Ferromagnetic austenite	Ferromagnetický austenit
FM	Ferromagnetic martensite	Ferromagnetický martenzit
DFT	Density Functional theory	Teorie funkcionálu hustoty
LDA	Local density Approximation	Aproximace lokální hustoty
GGA	Generalized gradient approximation	Zobecněná gradientová aproximace
PAW	Projector augmented waves	Projektované přidružené vlny
VASP	Vienna Ab-Initio Simulation package	Viena Ab-Initio simulační balíček
EMTO	Exact muffin-tin orbital	Exaktní muffin-tin orbitály
CPA	Coherent-potential approximation	Aproximace koherentního potenciálů
SCA	Super-cell approach	Přístup superbuněk